ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 MAI 1903,

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT GAUDRY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie que, en raison des fêtes de la Pentecôte, la séance du lundi 1er juin sera remise au mardi 2.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'acétylène sur le césium-ammonium et sur le rubidium-ammonium. Préparation et propriétés des acétylures acétyléniques* $C^2Cs^2, C^2H^2 — C^2Rb^2, C^2H^2$ *et des carbures de césium et de rubidium.* Note de M. **Henri Moissan**.

« Nous avons démontré antérieurement qu'on pouvait obtenir les carbures de potassium, de sodium, de lithium et de calcium par l'action du gaz acétylène sur une solution du métal-ammonium dans l'ammoniac liquéfié. Nous n'avons eu qu'à appliquer cette méthode dont nous avons donné le détail aux *Comptes rendus* (¹) pour obtenir les carbures de césium et de rubidium, et les dérivés acétyléniques de ces nouveaux composés.

» *Acétylure acétylénique de césium.* — En faisant arriver un courant de gaz acétylène sec au milieu de la solution bleue de césium-ammonium dans l'ammoniac liquéfié, l'acétylène est immédiatement absorbé. La coloration disparaît lentement et un gaz se dégage. Ce gaz est de l'éthylène, ainsi que nous nous en sommes assuré par ses propriétés et par son analyse eudiométrique.

» La réaction en poids peut être exprimée par l'égalité suivante :

$$3C^2H^2 + 2AzH^3Cs = C^2Cs^2, C^2H^2 + 2AzH^3 + C^2H^4.$$

(¹) H. Moissan, *Action de l'acétylène sur les métaux-ammoniums* (*Comptes rendus,* t. CXXVII, 1898, p. 911).

» Cette hydrogénation de l'acétylène est donc en tous points comparable à celle que nous avons déjà mentionnée à propos de l'action de l'acétylène sur les autres métaux-ammoniums.

» Cette réaction doit être rapprochée du dégagement d'éthylène qui se produit lorsque l'on fait passer de l'acétylène dans une solution de sulfate de protoxyde de chrome, hydrogénation indiquée par M. Berthelot.

» Le composé blanc cristallin qui s'est formé dans notre réaction est soluble dans l'ammoniac liquide. On obtient ainsi un corps parfaitement défini répondant à la formule C^2Cs^2, C^2H^2 et qui est comparable aux composés du potassium et du sodium que nous avons préparés à l'état de pureté et dont l'existence a été indiquée pour la première fois par M. Berthelot [1].

» Ce composé cristallin, transparent, d'aspect nacré, est un réducteur des plus énergiques, qui souvent nous fournira des réactions violentes. Il tombe au fond du benzène ou du tétrachlorure de carbone sans les attaquer.

» Cet acétylure acétylénique de césium fond vers 300° sans décomposition; il prend feu, à la température ordinaire, dans le fluor et dans le chlore. Il devient de suite incandescent au contact du brome et de la vapeur d'iode. Il en est de même avec le phosphore et l'arsenic légèrement chauffés.

» Mélangé avec du silicium amorphe bien sec, il produit vers 400° une incandescence très vive. Il prend feu à froid dans le gaz acide chlorhydrique et dans le gaz acide sulfureux. Il n'est pas attaqué à la température ordinaire par l'acide carbonique, mais il le décompose avec incandescence à 300°.

» Vers 100° il brûle dans le bioxyde d'azote. Il réduit le bioxyde de plomb et l'oxyde de cuivre bien avant le rouge sombre; la réaction se fait avec incandescence et explosion. Enfin, au contact de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique monohydraté, il prend feu et brûle avec une flamme très vive.

» Projeté dans l'eau froide, il la décompose comme le fait le carbure de calcium avec un violent dégagement d'acétylène :

$$C^2Cs^2, C^2H^2 + 2H^2O = 2C^2H^2 + 2CsOH.$$

» *Analyse.* — Son analyse, assez délicate, a été faite par les procédés que nous avons employés pour fixer la composition des acétylures acétyléniques de sodium, de potassium, de lithium et de calcium.

---

(1) Berthelot, *Annales de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XI, p. 385.

» Les chiffres obtenus sont les suivants :

	1.	2.	Théorie pour C^2Cs^2, C^2H^2.
Césium	85,34	84,25	84,18
Carbone	14,06	14,53	15,18
Hydrogène	»	»	0,63

» *Acétylure acétylénique de rubidium.* — Ce composé se prépare comme celui de césium; la réaction est identique avec dégagement d'éthylène et formation d'un composé bien cristallisé. De même que le césium et les autres métaux alcalins, cet acétylure acétylénique ne fournit pas de combinaison ammoniacale, tandis que nous avons démontré que le carbure de calcium donnait un composé plus complexe de formule :

$$C^2Ca, C^2H^2, 4AzH^3.$$

» L'acétylure acétylénique de rubidium se présente en cristaux transparents très hygroscopiques qui fondent au-dessus de 300° en commençant à se décomposer. Ces cristaux nagent sur le tétrachlorure de carbone sans l'attaquer et tombent au fond de l'éther sans produire aucune réaction. A la température ordinaire, ce composé prend feu au contact du fluor, du chlore, du brome et de la vapeur d'iode. L'air sec est sans action sur cet acétylure. Il prend feu dans l'oxygène lorsqu'il est légèrement chauffé et devient incandescent en présence du soufre liquide. La combinaison se fait aussi avec incandescence au contact du phosphore et de l'arsenic légèrement chauffés. Par contre, et ceci le distingue du composé analogue du césium, il n'attaque pas le silicium et le bore amorphe vers 350°. Le bioxyde de plomb et l'oxyde de cuivre sont réduits avec une vive incandescence à la même température : le premier fournit même une réaction explosive. Le bioxyde de manganèse est réduit dans les mêmes conditions avec incandescence.

» L'acide carbonique froid n'est pas attaqué, mais pour peu qu'on élève sa température, la décomposition se produit avec une très vive incandescence. Au contact de l'acide sulfurique monohydraté, la décomposition se fait de suite avec une flamme très lumineuse. Quelques cristaux de ce composé, projetés sur une solution d'acide chlorhydrique, deviennent incandescents et se déplacent vivement à la surface du liquide.

» *Composition.* — 1° Nous l'avons déterminée par synthèse en faisant agir un excès d'acétylène sur un poids déterminé de rubidium transformé

en métal-ammonium. De l'augmentation de poids, on déduisait la teneur en carbone. Nous avons obtenu ainsi les chiffres des colonnes 1 et 2.

» 2° L'analyse a été faite en pesant le rubidium, le transformant en acétylure acétylénique, puis en recueillant ensuite l'acétylène fourni par la destruction du composé en présence de l'eau. Ces résultats sont consignés dans les colonnes 3, 4 et 5 :

	1.	2.	3.	4.	5.	Théorie pour C^2Rb^2, C^2H^2.
Rubidium....	76,28	76,59	77,92	77,96	77,97	77,35
Carbone......	22,77	22,46	21,23	21,19	21,18	21,73
Hydrogène....	»	»	»	»	»	0,90

» *Carbure de césium.* — En chauffant dans le vide l'acétylure acétylénique de césium, on remarque que sa dissociation commence vers la température de 50°, mais elle se fait très lentement, même en continuant à élever la température, et l'acétylène qui se dégage ne tarde pas à donner les produits de polymérisation mentionnés par M. Berthelot. Nous avons préféré alors porter rapidement cet acétylure dans le vide, pendant un instant, à une température voisine de 300°.

» Dans ces conditions, les cristaux fondent, puis, par une légère élévation de température, la décomposition est brusque; de l'acétylène mélangé d'hydrogène se dégage, et il reste un feutrage de petites lamelles, ayant gardé la forme de l'acétylure acétylénique et légèrement coloré en marron par des traces de carbone. On obtient ainsi le carbure de césium de formule C^2Cs^2.

» Ce composé se présente en lamelles transparentes, à reflets légèrement mordorés (1), qui prennent feu à froid dans le fluor, dans le chlore, dans le brome et dans la vapeur d'iode. Légèrement chauffé en présence du bore et du silicium amorphe, il fournit une réaction énergique accompagnée d'une vive incandescence. Cette réaction n'était produite ni par le carbure de calcium, ni par le carbure de baryum ainsi que nous l'avons établi précédemment (2).

» Le sesquioxyde de fer, très légèrement chauffé, est réduit avec incandescence.

(1) Nous avons démontré en 1898 que le carbure de calcium C^2Ca, obtenu par la décomposition de l'acétylure acétylénique $C^2Ca, C^2H^2, 4AzH^3$ au moyen de la chaleur, était d'une grande blancheur et qu'il se présentait sous le microscope en lamelles transparentes (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 917).

(2) H. MOISSAN, *Le four électrique*, p. 295 et 303.

» Le carbure de césium décompose l'eau froide avec dégagement d'acétylène pur et formation d'oxyde hydraté

$$C^2Cs^2 + 2H^2O = C^2H^2 + 2CsOH.$$

» Ce carbure prend feu au contact de l'acide nitrique monohydraté et d'une solution d'acide chlorhydrique.

» Chauffé dans le vide, au-dessous du rouge sombre, il se dédouble en métal et en carbone amorphe.

» *Analyse.* — Elle nous a fourni les proportions suivantes :

	1.	2.	Théorie. pour C^2Cs^2.
Césium..........	92,40	92,30	91,72
Carbone.........	7,59	7,69	8,27

» *Carbure de rubidium.* — Le carbure de rubidium a été préparé de la même façon que le carbure de césium. La décomposition lente de l'acétylure acétylénique de rubidium dans le vide peut même produire du carbone amorphe, du métal et des produits liquides de polymérisation de l'acétylène, sans que le carbure alcalin puisse être mis en évidence. Au contraire la décomposition brusque vers 300° donne un carbure parfaitement défini.

» Ce carbure, comme le précédent, prend feu à froid au contact du fluor, du chlore, du brome et de la vapeur d'iode. L'oxygène sec n'a pas d'action à froid. Le soufre liquide l'attaque avec incandescence; il en est de même pour le phosphore et l'arsenic, le silicium et le bore légèrement chauffés. L'oxyde de plomb est réduit vers 200° avec explosion et incandescence. Réaction identique pour l'oxyde de cuivre bien que la décomposition soit moins violente. Vers 400° les sesquioxydes de fer et de chrome sont réduits avec un grand dégagement de chaleur.

» Les gaz acide carbonique, acide sulfureux, oxyde azotique ne l'attaquent pas à froid, mais produisent une décomposition avec vive incandescence pour peu que l'on élève la température. La réaction du gaz acide sulfureux différencie le carbure de l'acétylure acétylénique. Au rouge sombre l'oxyde de carbone est réduit lentement avec mise en liberté de carbone amorphe.

» Le carbure de rubidium décompose l'eau froide avec dégagement rapide d'acétylène pur sans incandescence.

» Au contraire, la décomposition d'une solution chlorhydrique, soit concentrée, soit étendue, se produit avec une vive incandescence. Avec l'acide nitrique, si le carbure est en excès, la réaction devient explosive.

» Une autre réaction curieuse nous a été fournie par ce carbure. Si l'on recouvre du carbure de rubidium avec un excès de petits cristaux de calcium et que l'on chauffe ce mélange dans le vide : le rubidium métallique est chassé et vient se condenser sous forme d'un miroir brillant, qui n'attaque pas le verre, sur la partie froide du tube.

» *Analyse :*

	1.	2.	Théorie pour C^2Rb^2.
Rubidium..........	87,12	87,61	87,67
Carbone...........	12,87	12,38	12,32

» *Conclusions.* — En résumé, le césium et le rubidium peuvent fournir des carbures de formule C^2R^2, et des acétylures acétyléniques C^2R^2, C^2H^2 comparables aux dérivés des autres métaux alcalins.

» Ces nouveaux carbures décomposent l'eau froide en donnant un alcali et un dégagement de gaz acétylène pur. Ils sont donc en tous points comparables au carbure de calcium et aux autres carbures alcalins. Ce sont des réducteurs très énergiques qui se combinent à froid à la plupart des métalloïdes avec un grand dégagement de chaleur et qui décomposent facilement les oxydes au-dessous du rouge sombre. Quant aux acétylures acétyléniques, ce sont de véritables corps explosifs qui, dans les phénomènes de réduction, fournissent des réactions très violentes. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de molécules cycliques l'introduction* de doubles liaisons *dans les noyaux renfermant le carbone asymétrique*. Note de M. A. HALLER.

« Dans le but de généraliser l'observation que nous avons faite sur l'exaltation du pouvoir rotatoire des dérivés du camphre résultant de l'action des aldéhydes sur cette molécule cyclique ([1]), exaltation que nous avons attribuée à la formation d'une double liaison dans l'un des noyaux de camphre, nous avons, d'une part, choisi un certain nombre de corps actifs se trouvant dans les conditions de nos composés et, d'autre part, préparé de nouvelles combinaisons se rattachant à des noyaux actifs complètement différents.

([1]) A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 22; A. HALLER et P.-TH. MULLER, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1370.

» Indépendamment des corps que nous avons déjà signalés, nous connaissons en effet, dans la série du camphre, plusieurs dérivés dans lesquels la présence de la double liaison est chimiquement démontrée et qui tous possèdent un pouvoir rotatoire assez élevé, comparativement à celui ($\alpha_D = \pm 42°$) du camphre lui-même. Il en est ainsi, par exemple, des combinaisons suivantes dont les pouvoirs rotatoires ont été pris dans l'alcool :

Méthylènecamphre (1) : $C^8H^{14}\langle\begin{matrix} C = CH^2 \\ | \\ CO \end{matrix}$ .... $\alpha_D = 127°$

Formylcamphre : $C^8H^{14}\langle\begin{matrix} C = CHOH \\ | \\ CO \end{matrix}$ .... $\alpha_D = 183°$

Benzoate de formylcamphre : $C^8H^{14} - C = CHOCOC^6H^5$ .... $\alpha_D = 151°$
$\diagdown |$ CO

Anilide du formylcamphre : $C^8H^{14} - C = CHNHC^6H^5$ .... $\alpha_D = 369°$
$\diagdown |$ CO

Méthylanilide du formylcamphre : $C^8H^{14} - C = CH - N(CH^3)C^6H^5$. $\alpha_D = 413°$

Isonitrosocamphre : $C^8H^{14} - C = NOH$.......................... $\alpha_D = 196°$
$\diagdown |$ CO

Benzoylcamphre (forme énolique) : $C^8H^{14} - C - COC^6H^5$ .... $\alpha_D = 281°$
$\diagdown ||$ COH

» Nous nous bornons à ces quelques exemples pour les dérivés du camphre, tout en faisant remarquer qu'il en est, comme la camphoroxime, dont le pouvoir rotatoire n'est pas exalté, bien qu'on y admette la présence d'une double liaison greffée sur le noyau renfermant le carbone asymétrique. Il est vrai que cette oxime possède un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -42°$ qui est de signe contraire de celui du camphre.

» On observe des exaltations semblables dans d'autres séries. C'est ainsi que M. Eykman (2) a constaté que l'acide shikimique possède un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -187°,9$ alors que, pour son produit de réduction, l'acide hydroshikimique, α_D devient $-35°,8$. Cette diminution est du même ordre que celle que nous avons relatée à l'occasion de nos études sur les com-

---

(1) Ce composé, découvert par M. Minguin, peut être considéré comme le terme le plus simple des combinaisons des aldéhydes avec le camphre que nous avons étudiées.

(2) *Ber. der deut. chem. Ges.*, t. XXIV, p. 1278.

binaisons du camphre avec les aldéhydes et sur leurs produits de réduction [1].

» MM. Zelinsky et Zelikow [2], ainsi que M. Zelinsky [3], ont de leur côté fait des observations analogues sur des carbures appartenant aux séries du cyclopentène et du cyclohexène.

» Rappelons aussi que M. Martine [4], en condensant l'aldéhyde benzoïque avec la menthone, a constaté que les deux benzylidènementhones obtenues possédaient les pouvoirs rotatoires $\alpha_D = -185°$ et $-258°$ alors que celui de la menthone elle-même était de $-28°$ pour $l = 100^{mm}$.

» Ajoutons enfin que, dans un Mémoire très documenté, M. Rupe vient de montrer, en collaboration avec MM. Zeltner et Max Silberberg [5], que le pouvoir rotatoire des éthers-sels du menthol augmente avec le nombre de doubles liaisons que possèdent les acides qui entrent dans leur constitution, ainsi qu'avec la position qu'occupent ces liaisons par rapport au carboxyle.

» Nous avons entrepris des recherches analogues [6] sur des produits de substitution des éthers camphocarboniques et méthylcyclopentanone-carboniques, dans lesquels le radical substitué est tantôt saturé, tantôt non saturé, et avons déjà montré que le pouvoir rotatoire, $\alpha_D = +62°$, de l'allylcamphocarbonate de méthyle, est supérieur à celui des deux propylcamphocarbonates de méthyle stéréo-isomères, qui sont respectivement de $+52°34'$ et $+49°44'$.

» *Dérivés de la* β*-méthylcyclohexanone.* — Comme, en raison de sa constitution, cette cétone cyclique dérivée de la pulégone est active et dévie de $-12°$ environ ($l = 100^{mm}$), nous l'avons condensée avec quelques aldéhydes, de façon à obtenir des combinaisons analogues à celles que nous a fournies le camphre.

» Le premier terme de ce genre de composés a été obtenu d'abord par M. Wallach [7], puis par M. Tétry [8] qui en a établi la constitution.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1362.
(2) *Ber. der deut. chem. Ges.*, t. XXXIV, p. 3255.
(3) *Ibid.*, t. XXXV, p. 2488.
(4) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1437.
(5) H. Rupe, *Ann. der Chemie*, t. CCCXXVII, 1903, p. 157.
(6) A. Haller, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 788.
(7) Wallach, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. XXIX, 1896, p. 1596.
(8) Tétry, *Thèse* de Nancy, 1901, p. 37.

» La condensation s'effectue en ajoutant à un mélange équimoléculaire de méthylhexanone et de méthylate de sodium la quantité théorique de l'aldéhyde. On évapore dans le vide et l'on reprend le résidu par l'eau et par l'éther. La solution éthérée, après avoir été séchée sur du chlorure de calcium, est réduite et fractionnée dans le vide. Avec chaque aldéhyde on obtient ainsi deux produits qu'on fait cristalliser dans les dissolvants appropriés. Ils ont respectivement pour formules :

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH^3 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
CH^2 & & CH^2 \\
CH^2 & & CO \\
 & C = CH - R &
\end{array}
,\qquad
\begin{array}{ccc}
 & CH^3 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
H^2C & & C = CH - R \\
H^2C & & CO \\
 & C = CH - R &
\end{array}
.
$$

» *La benzylidène-β-méthylcyclohexanone* fond à 59° (Wallach), 60° (Tétry) et distille à 190°-200°, sous 13^{mm}.

» *L'anisylidène-β-méthylcyclohexanone* $C^5H^{10}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ C = CH.C^6H^4OCH^3 \end{array}\right.$ se dépose de l'alcool méthylique en petits prismes transparents, jaune paille, fondant à 97°.

» *La dianisylidène-β-méthylhexanone* $C^4H^8\left\langle\begin{array}{l} C = CH.C^6H^4OCH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ C = CH.C^6H^4OCH^3 \end{array}\right.$ cristallise en prismes d'un jaune foncé, transparents, fondant à 110°. Comme le dérivé monosubstitué, ce corps est insoluble dans l'éther et le pétrole.

» *La dicuminylidène-β-méthylhexanone* $C^5H^{10}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ C = CH.C^6H^4.C^3H^7 \end{array}\right.$ se dépose de l'éther de pétrole en prismes transparents, d'un jaune paille, fondant à 58°.

» *La dicuminylidène-β-méthylhexanone* est un liquide huileux et épais qui distille à 300° sous 10^{mm}.

» Nous avons également condensé la méthylcyclohexanone avec les aldéhydes méthoxyhydratropique et méthylènedioxyhydratropique de M. Bougault, et avons obtenu des huiles épaisses, très difficiles à purifier et sur lesquelles nous reviendrons plus tard.

» Les pouvoirs rotatoires spécifiques des produits monosubstitués, pris en solution dans l'alcool, ont donné les nombres suivants :

Benzylidène-β-méthylhexanone	($p = 0{,}2688$, $v = 20^{cm^3}$, $l = 200^{mm}$)....	$\alpha_D = -152°$
Anisylidène »	($p = 0{,}1053$, $v = 20^{cm^3}$, $l = 200^{mm}$)....	$\alpha_D = -225°$
Cuminylidène »	($p = 0{,}3018$, $v = 20^{cm^3}$, $l = 200^{mm}$)....	$\alpha_D = -165°$

» Quant aux dérivés bisubstitués, ils sont trop colorés pour qu'on puisse prendre leur pouvoir rotatoire avec quelque précision.

» Les nombres trouvés montrent une fois de plus l'exagération qu'éprouve le pouvoir rotatoire de la molécule cyclique par la fixation, moyennant *une double liaison*, d'un

radical aromatique sur cette molécule. Ils n'ont certainement qu'une valeur relative, car ils dépendent de la concentration des solutions et de la température à laquelle les mesures ont été faites. Ils donnent cependant une idée très nette du sens du phénomène.

» Ces mesures demandent, dans tous les cas, à être poursuivies systématiquement et avec les solvants les plus divers, de façon à dégager la part que prennent les différents radicaux à cette exaltation.

» Bien qu'il soit nécessaire d'augmenter et de varier encore les observations, on peut cependant, dès aujourd'hui, entrevoir que l'exagération du pouvoir rotatoire de certaines molécules peut être provoquée :

» 1° Par la fixation par *simple liaison* sur un noyau actif de radicaux non saturés. (*Exemple :* allylcamphocarbonate de méthyle comparé au propylcamphocarbonate de méthyle.) Dans ces sortes de molécules, il est probable que, plus le complexe non saturé se rapprochera du noyau renfermant le carbone asymétrique, plus l'augmentation du pouvoir rotatoire s'accentuera.

» 2° Par la formation de doubles liaisons dans des noyaux sans qu'il y ait substitution ni addition. (*Exemples :* cyclopentènes et cyclohexènes de M. Zelinsky; acide shikimique de M. Eykman.)

» 3° En greffant sur des noyaux actifs, par l'intermédiaire de doubles liaisons des radicaux aliphatiques ou aromatiques. (*Exemples :* méthylène, oxyméthylène, benzylidène, anisylidène, etc. camphres; benzylidène, anisylidène-β-méthylhexanones, etc.) Ici encore, la position qu'occupera la double liaison du noyau par rapport au carbone asymétrique, la nature des radicaux, ceux de la série benzénique ayant une action plus marquée que ceux de la série aliphatique, influeront diversement sur l'augmentation du pouvoir rotatoire.

» 4° Par un phénomène de tautomérisation dans le genre de celui auquel donnent lieu les molécules β-cétoniques qui, en s'énolisant, prennent le caractère de composés non saturés (alcoylcyanocamphres, benzoylcamphre, forme énolique).

» 5° Par la combinaison d'alcools actifs avec des acides non saturés, et inversement (éthers mentyliques de M. Rupe).

» Dans toutes les combinaisons que nous venons de citer la ou les doubles liaisons préexistent et peuvent être mises en évidence par des moyens chimiques.

» Nous continuons l'étude de cette question de l'influence des doubles liaisons sur le pouvoir rotatoire, et avons le projet de nous adresser à des séries différentes de celles qui ont fait l'objet du présent travail. »

PHYSIQUE. — *Sur de nouvelles sources de radiations susceptibles de traverser les métaux, le bois, etc., et sur de nouvelles actions produites par ces radiations.* Note de M. R. **Blondlot.**

« En recherchant si des radiations analogues à celles dont j'ai signalé récemment l'existence dans l'émission d'un bec Auer (¹) ne se rencontreraient pas aussi dans celles d'autres sources de lumière et de chaleur, j'ai constaté les faits suivants. La flamme d'un bec de gaz annulaire émet de ces radiations; il convient toutefois d'enlever la cheminée, à cause de l'absorption du verre. Un bec Bunsen n'en produit pas sensiblement. Une feuille de tôle, une lame d'argent chauffée au rouge naissant à l'aide d'un bec Bunsen placé par derrière en fournissent à peu près autant que le bec Auer.

» Une lame d'argent polie fut disposée de façon que son plan fît un angle de 45° avec le plan horizontal. Cette lame ayant été portée au rouge cerise à l'aide d'un bec Bunsen, sa face supérieure émettait des rayons analogues à ceux du bec Auer : un faisceau horizontal de ces radiations, après avoir traversé deux feuilles d'aluminium d'une épaisseur totale de $0^{mm},3$, des feuilles de papier noir, etc., était concentré par une lentille de quartz; à l'aide de la petite étincelle, on constatait l'existence de quatre régions focales. Je constatai en outre que l'action sur l'étincelle était beaucoup plus grande quand celle-ci était orientée verticalement, c'est-à-dire dans le plan d'émission, que lorsqu'elle était normale à ce plan : les nouvelles radiations émises par la lame polie sont donc polarisées comme le sont la lumière et la chaleur qu'elle émet en même temps. La lame d'argent ayant été recouverte de noir de fumée, l'intensité de l'émission augmenta, mais la polarisation disparut.

» Ce qui précède conduit à penser que l'émission de radiations susceptibles de traverser les métaux, etc., est un phénomène extrêmement général. Observé d'abord dans l'émission d'un tube focus, il s'est aussi rencontré dans celle des sources ordinaires de lumière et de chaleur. Afin d'abréger le langage, je désignerai dorénavant ces radiations par le nom de *rayons n* (²). Je ferai remarquer que ces rayons *n* comprennent

---

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 735, 11 mai 1903.

(²) Du nom de la ville de Nancy : c'est à l'Université de Nancy que ces recherches ont été faites.

une très grande variété de radiations : Tandis, en effet, que celles qui proviennent d'un bec Auer ont des indices plus grands que 2, il en est, parmi celles qu'émet un tube de Crookes, dont l'indice est inférieur à 1,52, car si l'on fait tomber un faisceau de ces rayons sur un prisme équilatéral en quartz, parallèlement aux arêtes et normalement à l'une des faces, on obtient un faisceau émergent très étalé.

» Jusqu'ici, le seul moyen de déceler la présence de rayons *n* était leur action sur une petite étincelle. Je me suis demandé si cette étincelle devait être envisagée ici comme un phénomène électrique, ou seulement comme produisant l'incandescence d'une petite masse gazeuse. Si cette dernière supposition était exacte, on pouvait remplacer l'étincelle par une flamme. J'ai alors produit une toute petite flamme de gaz à l'extrémité d'un tube de métal percé d'un orifice très fin ; cette flamme était entièrement bleue. J'ai constaté qu'elle peut, comme la petite étincelle, servir à déceler la présence des rayons *n* : comme celle-ci, quand elle reçoit ces rayons, elle devient plus lumineuse et plus blanche. Les variations de son éclat permettent de trouver quatre foyers dans un faisceau ayant traversé une lentille de quartz ; ces foyers sont les mêmes que ceux que montre la petite étincelle. La petite flamme se comporte donc vis-à-vis des rayons *n* tout comme l'étincelle, sauf qu'elle ne permet pas de constater leur état de polarisation.

» Afin d'étudier plus aisément les variations d'éclat, tant de la flamme que de l'étincelle, je les examine à travers un verre dépoli fixé à environ 25^{mm} ou 30^{mm} de celles-ci : on a ainsi, au lieu d'un point brillant très petit, une tache lumineuse d'environ 2^{cm} de diamètre, d'un éclat beaucoup moindre, et dont l'œil apprécie mieux les variations.

» L'action d'un corps incandescent sur une flamme, ou celle d'une flamme sur une autre, est certainement un phénomène courant : si jusqu'ici il était resté inaperçu, c'est parce que la lumière de la source empêchait de constater les variations d'éclat de la flamme réceptrice.

» Tout récemment, j'ai constaté un autre effet des rayons *n*. Ces rayons sont, il est vrai, incapables d'exciter la phosphorescence dans les corps susceptibles d'acquérir cette propriété par l'action de la lumière ; mais lorsqu'un tel corps, du sulfure de calcium par exemple, a préalablement été rendu phosphorescent par l'insolation, si on vient à l'exposer aux rayons *n*, en particulier à l'un des foyers produits par une lentille de quartz, on voit l'éclat de la phosphorescence augmenter notablement ; ni la production, ni la cessation de cet effet ne semblent absolument instantanées.

C'est parmi les actions qui produisent les rayons *n* la plus facile à constater; l'expérience est très aisée à installer et à répéter. Cette propriété des rayons *n* est analogue à celle des rayons rouges et infrarouges qui a été découverte par Edmond Becquerel; elle est analogue aussi à l'action de la chaleur sur la phosphorescence; toutefois, je n'ai pas constaté jusqu'ici l'épuisement plus rapide de la capacité phosphorescente sous l'action des rayons *n*.

» La parenté des rayons *n* avec les radiations connues de grandes longueurs d'onde semble certaine. Comme, d'autre part, la faculté qu'ont ces rayons de traverser les métaux les différencie de tous ceux qui sont connus, il est très probable qu'ils sont compris dans les cinq octaves de la série de radiations qui restent inexplorées entre les rayons de Rubens et les ondulations électromagnétiques à très courtes longueurs d'onde; c'est ce que je me propose de vérifier. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Minéralogie, en remplacement de M. *Hautefeuille*, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 55,

M. Munier-Chalmas obtient . . . . 45 suffrages
M. Lacroix » . . . . 10 »

M. **Munier-Chalmas**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de diverses Commissions.

Le dépouillement des scrutins donne les résultats suivants :

Commission chargée de juger le concours du prix Trémont pour 1903. — MM. Maurice Levy, Darboux, Berthelot, Mascart, Léauté.

Commission chargée de juger le concours du prix Gegner pour 1903. — MM. Berthelot, Van Tieghem, Gaudry, Darboux, Perrier.

Commission chargée de présenter une question de grand prix des Sciences physiques (Prix du Budget) pour l'année 1905. — MM. Mascart, Van Tieghem, Moissan, Perrier, Gaudry.

Commission chargée de présenter une question de prix Bordin (Sciences physiques) pour l'année 1905. — MM. Lippmann, Berthelot, Moissan, Gaudry, Perrier.

Commission chargée de présenter une question de prix Gay (Géographie physique) pour l'année 1905. — MM. Grandidier, Bassot, Bouquet de la Grye, Hatt, de Lapparent.

Commission chargée de présenter une question de prix Pourat (Physiologie) pour l'année 1905. — MM. d'Arsonval, Marey, Chauveau, Bouchard, Roux.

Commission chargée de présenter une question de prix Fourneyron (Mécanique) pour l'année 1905. — MM. Maurice Levy, Boussinesq, Sarrau, Léauté, Sebert.

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le développement d'une fonction donnée en séries procédant suivant les polynomes de Jacobi.* Note de M. **W. Stekloff**, présentée par M. Émile Picard.

« Désignons par $V_k (k = 0, 1, 2, \ldots)$ les polynomes de Jacobi correspondant à la fonction caractéristique

$$p = (1 + x)^{\alpha - 1}(1 - x)^{\beta - 1},$$

α et β étant des nombres positifs; par $V_k^{(1)} (k = 0, 1, 2, \ldots)$ les polynomes de Jacobi correspondant à la fonction

$$p_1 = (1 + x)^{\alpha}(1 - x)^{\beta}.$$

» On sait que

$$(1) \qquad \frac{dV_k}{dx} = V'_k = \sqrt{\lambda_k}\, V_{k-1}^{(1)} \; (^1), \qquad \lambda_k = k(\alpha + \beta + k - 1)$$

([1]) Je suppose, pour plus de simplicité, que les fonctions V_k et $V_k^{(1)}$ satisfont aux conditions

$$\int_{-1}^{+1} p\, V_k^2\, dx = 1, \qquad \int_{-1}^{+1} p_1 (V_n^{(1)})^2\, dx = 1.$$

et que les fonctions V_k satisfont aux équations

$$(2)\quad (1-x^2)V''_k + [\alpha - \beta - (\alpha+\beta)x]V'_k + \lambda_k V_k = 0 \quad (k = 0, 1, 2, \ldots).$$

» Soit maintenant f une fonction de x admettant la dérivée f' bornée et intégrable dans l'intervalle $(-1, +1)$.

» Posons

$$(3)\quad f = A_0 V_0 + A_1 V_1 + \ldots + A_n V_n + R_n, \qquad A_k = \int_{-1}^{+1} p f V_k \, dx,$$

d'où

$$f' = A_0 V'_0 + A_1 V'_1 + \ldots + A_n V'_n + R'_n.$$

» Or, il est aisé de s'assurer, en tenant compte de (1) et (2), que

$$A_k = \frac{1}{\sqrt{\lambda_k}} \int_{-1}^{+1} p_1 f' V^{(1)}_{k-1} \, dx = \frac{1}{\sqrt{\lambda_k}} B_{k-1}.$$

» On trouve donc, eu égard à (1),

$$f' = B_0 V^{(1)}_0 + B_1 V^{(1)}_1 + \ldots + B_{n-1} V^{(1)}_{n-1} + R'_n.$$

» Appliquons maintenant le théorème général de ma Note du 6 mars 1903 aux fonctions V_k et $V^{(1)}_k$. On peut, d'après ce théorème, trouver un nombre ν tel que l'on aura pour toutes les valeurs de $n \geqq \nu$

$$(4)\qquad S_n = \int_{-1}^{+1} p R_n^2 \, dx < \varepsilon', \qquad S'_n = \int_{-1}^{+1} p_1 (R'_n)^2 \, dx < \varepsilon',$$

ε' étant un nombre positif, donné à l'avance.

» Cela posé, prenons l'égalité évidente

$$p_1 R_n(x) = \int_{-1}^{x} \{ p_1 R'_n \, dx + p[\alpha - \beta - (\alpha+\beta)x] R_n \} \, dx,$$

qui nous donne

$$\tfrac{1}{2} p_1^2 [R_n(x)]^2 < \int_{-1}^{x} p_1 \, dx \int_{-1}^{x} p_1 (R'_n)^2 \, dx + \int_{-1}^{x} p[\alpha - \beta - (\alpha+\beta)x]^2 \, dx \int_{-1}^{x} p R_n^2 \, dx < AS_n + BS'_n,$$

A et B étant des nombres assignables.

» Il s'ensuit, en vertu de (4), que l'on a, pour toutes les valeurs de $n \geqq \nu$

et pour tous les points, intérieurs à l'intervalle donné $(-1, +1)$,

$$p_1 |R_n(x)| < \varepsilon'',$$

ε'' étant un nombre positif, donné à l'avance.

» La fonction p_1 admet un maximum pour

$$x_0 = \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta},$$

elle croît, lorsque x croît de -1 à x_0, et décroît, lorsque x varie de x_0 à $+1$. Soit (a_1, b_1) un intervalle quelconque, pris arbitrairement à l'intérieur de l'intervalle donné $(-1, +1)$. Désignons par μ la plus petite des quantités

$$(1 + a_1)^\alpha (1 - a_1)^\beta, \quad (1 + b_1)^\alpha (1 - b_1)^\beta.$$

» On aura, pour $n \geqq \nu$ et pour toutes les valeurs de x, comprises dans l'intervalle (a_1, b_1),

$$|R_n(x)| < \frac{\varepsilon'}{\mu} < \varepsilon.$$

» Il en résulte, en vertu de (3), que

$$\left| f - \sum_1^n A_k V_k \right| < \varepsilon,$$

ce qui démontre le théorème suivant :

» *Toute fonction f admettant une dérivée du premier ordre, bornée et intégrable dans l'intervalle $(-1, +1)$ se développe, dans tout intervalle intérieur à l'intervalle donné, en série uniformément convergente procédant suivant les polynomes de Jacobi* (¹).

» Une méthode tout à fait analogue conduit au même résultat dans les cas des fonctions spéciales de deux premières classes de Tchébicheff, des fonctions $V_k (k = 1, 2, \ldots)$ qui se rencontrent dans le problème de refroidissement d'une barre hétérogène, et ainsi de suite. »

(¹) Comparez mon Mémoire : *Sur le développement d'une fonction donnée en séries procédant suivant les polynomes de Tchébicheff*, etc. (*Journal für die reine und angewandte Mathematik*, Bd. CXXV, Heft 3).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégrabilité d'une expression différentielle.* Note de M. P. MONTEL, présentée par M. Painlevé.

« I. Considérons l'expression

$$A = p(x, y)\,dx + q(x, y)\,dy,$$

où p et q sont des fonctions continues de (x, y); lorsque $\frac{\partial p}{\partial y}$ et $\frac{\partial q}{\partial x}$ existent et sont continues, la condition nécessaire et suffisante pour que A soit intégrable s'exprime par l'équation

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial q}{\partial x}.$$

» Supposons seulement la continuité de p et q : on peut, par des conditions se réduisant à la précédente dans le cas où elle est applicable, exprimer que p et q sont les dérivées partielles d'une fonction.

» Soient $f(x, y)$ une fonction continue de (x, y) dans un domaine D et le rapport

$$r = \frac{f(x+h, y+k) - f(x+h, y) - f(x, y+k) + f(x, y)}{hk} \qquad (hk \neq 0).$$

Quand x, y, h, k varient de manière que les points (x, y), $(x+h, y)$, $(x, y+k)$, $(x+h, y+k)$ restent dans un domaine D′ intérieur à D, r a un maximum M et un minimum m. Si f possède des dérivées p et q, M et m sont aussi le maximum et le minimum des rapports

$$\frac{p(x, y+k) - p(x, y)}{k} \quad (k \neq 0), \qquad \frac{q(x+h, y) - q(x, y)}{h} \quad (h \neq 0).$$

» Supposons que $\frac{\partial p}{\partial y}$ et $\frac{\partial q}{\partial x}$ existent (le résultat serait le même en considérant les nombres dérivés) : *Dans tout domaine* D′, *les fonctions* $\frac{\partial p}{\partial y}$ *et* $\frac{\partial q}{\partial x}$ *ont même maximum et même minimum.* Réciproquement, si cette condition est remplie et si $\frac{\partial p}{\partial y}$ et $\frac{\partial q}{\partial x}$ sont intégrables, p et q sont les dérivées partielles d'une fonction. D'une manière générale : *La condition nécessaire et suffisante pour que p et q soient les dérivées partielles d'une fonction est que l'ensemble des points où* $\frac{\partial p}{\partial y}$ *est différent de* $\frac{\partial q}{\partial x}$ *ait une mesure nulle.*

» Soient u et v, fonctions continues de (x, y); les conditions précédentes permettent d'exprimer que $u + iv$ est analytique en $x + iy$. En particulier, si $\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}, \frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial y}$ existent et vérifient les relations connues, $u + iv$ est analytique en $x + iy$, théorème à rapprocher de celui de M. Goursat.

» II. Considérons l'intégrale

$$\iint A\,dy\,dz - B\,dz\,dx + C\,dx\,dy$$

prise sur une surface intérieure au domaine D où A, B, C sont des fonctions continues de (x, y, z) et admettent les dérivées $\frac{\partial A}{\partial x}, \frac{\partial B}{\partial y}, \frac{\partial C}{\partial z}$: *pour que l'intégrale ne dépende que du contour limitant la surface, il faut et il suffit que l'ensemble des points où*

$$\frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \neq 0$$

ait une mesure nulle.

» Soit maintenant $u + iv$ une fonction de deux variables complexes : les relations exprimant que la fonction est analytique par rapport à chaque variable permettent de conclure que l'intégrale de $u + iv$ étendue à un domaine fermé à deux dimensions est nulle. On peut donc répondre affirmativement à la question, posée par M. Painlevé, de savoir *si une fonction de plusieurs variables, analytique par rapport à chacune d'elles, est analytique par rapport à l'ensemble de ces variables.*

» Les raisonnements précédents supposent bornées les fonctions dont on se sert.

» III. L'étude du rapport r explique l'analogie des deux problèmes de l'intégration des équations

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), \qquad \frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y} = f(x, y, z).$$

» Les résultats obtenus dans l'étude de l'existence des intégrales de l'équation $y' = f(x, y)$ quand on suppose seulement la continuité de f peuvent être retrouvés simplement en reprenant la méthode de Cauchy. Soient x_0, y_0 les valeurs initiales; appelons *polygone de Cauchy* tout polygone $y = \varphi(x)$ ayant un sommet en (x_0, y_0) et tel que le coefficient angulaire de chacun de ses côtés soit égal à la valeur de f à l'une des extrémités de ce côté : *Toute intégrale passant en (x_0, y_0) est la limite d'une suite de polygones de Cauchy.* Réciproquement, comme l'a établi M. Arzelà, de

toute suite de polygones dont le nombre des côtés croit indéfiniment, on peut en extraire une autre ayant une courbe limite qui est une intégrale. Il existe deux intégrales passant en (x_0, y_0), l'intégrale supérieure et l'intégrale inférieure, qui limitent la région du plan où restent toutes les intégrales issues de (x_0, y_0) et, par tout point de cette région, passe au moins une de ces intégrales.

» Pour la seconde équation, cherchons les intégrales se réduisant à $\varphi(y)$ pour $x = x_0$ et à $\psi(x)$ pour $y = y_0$: φ et ψ sont des fonctions continues égales en (x_0, y_0). En remplaçant les polygones de Cauchy par des surfaces formées de morceaux de paraboloïdes de plans directeurs Oxz, Oyz, on est conduit à des résultats analogues aux précédents. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème de Lejeune-Dirichlet.* Note de M. A. **Pellet**, présentée par M. H. Poincaré.

« Considérons la série : $A_1 + \frac{A_2}{2^s} + \ldots + \frac{A_n}{n^s} + \ldots$, où les coefficients A_n ont la même valeur pour tous les nombres n donnant le même reste dans leur division par k. Elle peut s'écrire :

$$A_1\xi_1(s) + \ldots + A_k\xi_k(s) = L(s),$$

en adoptant les notations de M. Hadamard [1].

» D'après la formule (voir ma Note du 4 mai 1903) $\zeta(a, s)$ égale limite pour ν infini de l'expression

$$\frac{1}{a^s} + \frac{1}{(a+1)^s} + \ldots + \frac{1}{(a+\nu-1)^s} + \frac{\left(a+\nu-\frac{1}{2}\right)^{-s+1}}{s-1},$$

lorsque la partie réelle de s est comprise entre 0 et 1, $0 < \mathcal{R}(s) < 1$, on a

$$(1) \qquad L(s) = \frac{1}{k^s}\left[A_1\zeta\left(\frac{1}{k}, s\right) + A_2\zeta\left(\frac{2}{k}, s\right) + \ldots + A_k(1, s)\right],$$

si la somme $A_1 + A_2 + \ldots + A_k$ est nulle, $\mathcal{R}(s) > 0$. Cette fonction $L(s)$ peut s'annuler pour des valeurs particulières de s, mais non identiquement,

---

(1) *Sur la distribution des zéros de la fonction* $\zeta(s)$ *et ses conséquences arithmétiques* (*Bulletin de la Société mathématique*, t. XXIV, 1896, n° 6).

à moins que tous les A soient nuls, car en considérant les valeurs entières de s, on en déduirait

$$A_1 + A_2 2^\alpha + A_3 3^\alpha + \ldots + A_k k^\alpha = 0,$$

pour toutes les valeurs de l'entier positif α.

» Les formules (14) et (15) du Mémoire de M. Hadamard

$$L_\nu(s) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\psi_\nu(n)}{n^s} = \Pi \frac{1}{1 - \frac{\psi_\nu(q)}{q^s}} = B\, e^{\sum \frac{\psi_\nu(q)}{q^s}}$$

subsistent pour s compris entre $\frac{1}{2}$ et 1; et entre ces limites on peut choisir s de manière qu'aucune des $\varphi(k)$ quantités $L_\nu(s)$ ne soit nulle; de là résulte le théorème de Lejeune-Dirichlet, B représente une suite infinie absolument convergente, non nulle.

» Pour $s = 1$, la formule (1) doit être remplacée par la suivante :

$$L(1) = -\frac{1}{k}\left[A_1 \frac{\Gamma'\left(\frac{1}{k}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{k}\right)} + A_2 \frac{\Gamma'\left(\frac{2}{k}\right)}{\Gamma\left(\frac{2}{k}\right)} + \ldots + A_k \frac{\Gamma'(1)}{\Gamma(1)} \right]. »$$

GÉOMÉTRIE. — *Sur les réseaux doublement cylindrés.* Note de M. L. RAFFY.

« Dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 285) j'ai proposé d'appeler *réseau doublement cylindré* tout réseau conjugué tracé sur une surface et tel que les plans osculateurs, menés en tous les points d'une ligne de chaque famille aux lignes de l'autre famille, soient parallèles à une direction fixe. Quelques semaines après la publication de cette Note, M. Guichard, qui avait retrouvé, sous le nom de *loi de parallélisme des réseaux*, une remarquable transformation, due au géomètre russe K. Peterson [1], donnait (*Ibid.*, p. 723) l'intéressante indication que voici :

» Parmi les réseaux parallèles à un réseau doublement cylindré, il y en a un dont les deux tangentes rencontrent chacune une courbe fixe. Cette propriété permet de

---

[1] *Recueil mathématique de Moscou*, 1866. Voir aussi une Note de M. STÄCKEL *Sur la déformation des surfaces* (*Comptes rendus*, t. CXXIII, p. 677) et un Mémoire du même auteur, inséré dans les *Mathematische Annalen*, t. XLIX.

construire tous ces réseaux. On peut diriger les calculs de façon à n'introduire que des quadratures dans les résultats.

» Ces lignes m'avaient décidé à ne pas revenir sur le problème général des réseaux doublement cylindrés. Mais, mon attention ayant été rappelée depuis sur la transformation de Peterson, j'ai reconnu que le théorème de M. Guichard ne fournit pas les réseaux doublement cylindrés dont une famille est composée de courbes de contact de cylindres circonscrits. Cela tient à ce que ces réseaux *singuliers* se correspondent à eux-mêmes dans la transformation considérée. J'ai été ainsi conduit à reprendre la question par la méthode indiquée dans ma Note et j'ai obtenu la détermination entièrement explicite des surfaces qui présentent un réseau doublement cylindré par des formules où ne figure *aucun signe de quadrature*.

» Dans ces formules, les lettres U, affectées ou non d'indices, représentent des fonctions *arbitraires* du paramètre u d'une des familles du réseau; les lettres V représentent des fonctions arbitraires du paramètre v de l'autre famille; les accents indiquent des dérivées.

» Réseaux singuliers. — Les lignes $u = \text{const.}$ sont toujours des courbes de contact de cylindres circonscrits. Trois classes de surfaces (coordonnées θ_1, θ_2, θ_3).

» 1° Les lignes $v = \text{const.}$ sont aussi des courbes de contact de cylindres circonscrits (surfaces de translation)

$$\text{(I)} \qquad \theta_n = U_n + V_n \qquad (n = 1, 2, 3);$$

» 2° Les lignes $v = \text{const.}$ sont des courbes de contact de cônes circonscrits

$$\text{(II)} \qquad \theta_n = U_n V + V_n \qquad (n = 1, 2, 3);$$

» 3° Les lignes $v = \text{const.}$ ne sont pas des courbes d'ombre

$$\text{(III)} \qquad \theta_n = \frac{U'_n}{U'}(U + V) - (U_n + V_n) \qquad (n = 1, 2, 3).$$

» Réseaux non singuliers. — Aucune des deux familles conjuguées n'est formée par des courbes de contact de cylindres circonscrits. Trois classes de surfaces :

» 1° Les lignes $u = \text{const.}$ et les lignes $v = \text{const.}$ sont des courbes de contact de cônes circonscrits

$$\text{(IV)} \qquad \theta_n = \frac{U_n + V_n}{U + V} \qquad (n = 1, 2, 3);$$

» 2° Les lignes $u =$ const. (mais non les lignes $v =$ const.) sont des courbes de contact de cônes circonscrits

$$(\mathrm{V}) \qquad \theta_n = \frac{\frac{U'_0}{U'}(U+V) - U_0}{\left(\frac{U'_0}{U'}\right)'(U+V)} U'_n - U_n + \frac{U_0 V_n}{U+V} \qquad (n = 1, 2, 3);$$

» 3° Aucune des familles conjuguées n'est formée par des courbes de contact de cônes circonscrits

$$(\mathrm{VI}) \quad \theta_n = \frac{\frac{U'_0}{U'}(U+V) - (U_0+V_0)}{\left(\frac{U'_0}{U'}\right)'(U+V)} U'_n + \frac{\frac{V'_0}{V'}(U+V) - (U_0+V_0)}{\left(\frac{V'_0}{V'}\right)'(U+V)} V'_n - (U_n + V_n)$$

$$(n = 1, 2, 3).$$

« A raison de l'importance spéciale des réseaux conjugués *à invariants égaux*, j'ai déterminé tous ceux de ces réseaux qui sont en même temps des réseaux doublement cylindrés. Les surfaces qui possèdent de tels réseaux forment cinq classes. Les trois premières sont représentées par les formules (I), (II) et (IV); la quatrième est ainsi définie

$$(\mathrm{VII}) \qquad \theta_n = \frac{U+V}{2}\left(\frac{U'_n}{U_n} + \frac{V'_n}{V_n}\right) - (U_n + V_n) \qquad (n = 1, 2, 3);$$

la dernière est représentée comme suit

$$(\mathrm{VIII}) \quad \theta_n = \frac{U_0 - V_0}{U_0 + V_0}\left(\frac{U_0}{U'_0} U'_n - \frac{V_0}{V'_0} V'_n\right) - (U_n + V_n) \qquad (n = 1, 2, 3).$$

» La démonstration des formules (I) à (VIII) repose sur la détermination des coefficients B et B_1 de l'équation

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial u \, \partial v} = B \frac{\partial \theta}{\partial u} + B_1 \frac{\partial \theta}{\partial v}$$

que vérifient les coordonnées des surfaces cherchées et, cette détermination faite, sur les propriétés des équations de Laplace. On la trouvera, exposée avec tous les détails nécessaires, dans un Mémoire déjà imprimé, qui paraîtra incessamment au *Bulletin de la Société mathématique de France*. »

GÉOMÉTRIE. — *Sur la déformation des surfaces.* Note de M. **Maurice Servant.**

« Il existe sur toute surface S une série de lignes qui jouent un rôle particulièrement important dans le problème de la déformation : ce sont celles qui correspondent aux lignes asymptotiques d'une surface S' applicable sur S. Nous les nommerons avec M. Bianchi les asymptotiques virtuelles de S.

» Nous nous proposons, dans ce Travail, de résoudre complètement le problème suivant, posé et résolu dans un cas particulier par M. Bianchi [1] :

» *Déterminer un couple de surfaces* S *et* S_1 *tel que, à toute asymptotique virtuelle de* S, *corresponde une asymptotique virtuelle de* S_1.

» M. Darboux a donné (*Th. des surf.*, t. III) les équations des asymptotiques virtuelles et il a montré que la connaissance d'un tel réseau permettait de déterminer une surface S' applicable sur S : par conséquent le problème de la déformation sera le même pour S et S_1.

» Soit

$$ds^2 = E\,du^2 + 2F\,du\,dv + G\,dv^2 \tag{1}$$

l'élément linéaire de S. Si α et β sont les paramètres des asymptotiques virtuelles, u et v seront déterminés en fonction de α et β par les équations (Darboux *Th. des surf.*, t. IV)

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial^2 u}{\partial\alpha\,\partial\beta} + \left[\begin{Bmatrix}11\\1\end{Bmatrix} - \frac{\partial}{\partial u}\log\rho\right]\frac{\partial u}{\partial\alpha}\frac{\partial u}{\partial\beta}\\
&\qquad + \left[\begin{Bmatrix}12\\1\end{Bmatrix} - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial v}\log\rho\right]\left(\frac{\partial u}{\partial\alpha}\frac{\partial v}{\partial\beta} + \frac{\partial u}{\partial\beta}\frac{\partial v}{\partial\alpha}\right) + \begin{Bmatrix}22\\1\end{Bmatrix}\frac{\partial v}{\partial\alpha}\frac{\partial v}{\partial\beta} = 0,\\
&\frac{\partial^2 v}{\partial\alpha\,\partial\beta} + \left[\begin{Bmatrix}22\\2\end{Bmatrix} - \frac{\partial}{\partial v}\log\rho\right]\frac{\partial v}{\partial\alpha}\frac{\partial v}{\partial\beta}\\
&\qquad + \left[\begin{Bmatrix}12\\2\end{Bmatrix} - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u}\log\rho\right]\left(\frac{\partial u}{\partial\alpha}\frac{\partial v}{\partial\beta} + \frac{\partial u}{\partial\beta}\frac{\partial v}{\partial\alpha}\right) + \begin{Bmatrix}11\\2\end{Bmatrix}\frac{\partial u}{\partial\alpha}\frac{\partial u}{\partial\beta} = 0.
\end{aligned}$$

» Soit

$$ds_1^2 = E_1\,du^2 + 2F_1\,du\,dv + G_1\,dv^2 \tag{2}$$

---

[1] Bianchi, *R. dei Lincei*, 1902. M. Bianchi a résolu complètement le problème dans le cas où S et S_1 sont des surfaces de révolution.

l'élément linéaire d'une surface S_1; ses asymptotiques virtuelles seront définies par des équations analogues et l'on voit facilement qu'il est nécessaire et suffisant pour que les asymptotiques virtuelles se correspondent sur S et S_1, que l'on ait les égalités :

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned}
&\left\{\begin{matrix}11\\1\end{matrix}\right\} - \frac{\partial}{\partial u}\log\rho = \left\{\begin{matrix}11\\1\end{matrix}\right\}_1 - \frac{\partial}{\partial u}\log\rho_1,\\
&\left\{\begin{matrix}12\\1\end{matrix}\right\} - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial v}\log\rho = \left\{\begin{matrix}12\\1\end{matrix}\right\}_1 - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial v}\log\rho_1, \qquad \left\{\begin{matrix}22\\1\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}22\\1\end{matrix}\right\}_1,\\
&\left\{\begin{matrix}22\\2\end{matrix}\right\} - \frac{\partial}{\partial v}\log\rho = \left\{\begin{matrix}22\\2\end{matrix}\right\}_1 - \frac{\partial}{\partial v}\log\rho_1.\\
&\left\{\begin{matrix}12\\2\end{matrix}\right\} - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u}\log\rho = \left\{\begin{matrix}12\\2\end{matrix}\right\}_1 - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u}\log\rho_1, \qquad \left\{\begin{matrix}11\\2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}11\\2\end{matrix}\right\}_1.
\end{aligned}\right.$$

» On peut remplacer ce système d'équations par le suivant :

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned}
&\left\{\begin{matrix}11\\1\end{matrix}\right\} - 2\left\{\begin{matrix}12\\2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}11\\1\end{matrix}\right\}_1 - 2\left\{\begin{matrix}12\\2\end{matrix}\right\}_1, \qquad \left\{\begin{matrix}22\\2\end{matrix}\right\} - 2\left\{\begin{matrix}12\\1\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}22\\2\end{matrix}\right\}_1 - 2\left\{\begin{matrix}12\\1\end{matrix}\right\}_1,\\
&\left\{\begin{matrix}22\\1\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}22\\1\end{matrix}\right\}_1, \qquad \left\{\begin{matrix}11\\2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}11\\2\end{matrix}\right\}_1,\\
&\left\{\begin{matrix}11\\1\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}12\\2\end{matrix}\right\} - \frac{3}{2}\frac{\partial\log\rho}{\partial u} = \left\{\begin{matrix}11\\1\end{matrix}\right\}_1 + \left\{\begin{matrix}12\\2\end{matrix}\right\}_1 - \frac{3}{2}\frac{\partial}{\partial u}\log\rho_1,\\
&\left\{\begin{matrix}22\\2\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}12\\1\end{matrix}\right\} - \frac{3}{2}\frac{\partial}{\partial v}\log\rho = \left\{\begin{matrix}22\\2\end{matrix}\right\}_1 + \left\{\begin{matrix}12\\1\end{matrix}\right\}_1 - \frac{3}{2}\frac{\partial}{\partial v}\log\rho_1.
\end{aligned}\right.$$

» Les deux dernières peuvent être remplacées par la suivante :

$$(5)\qquad a\mathrm{H}\rho^{-\frac{3}{2}} = \mathrm{H}_1\rho_1^{-\frac{3}{2}}$$

(a constant).

» On trouve de suite l'interprétation géométrique de quatre premières équations de condition; elles signifient que les géodésiques se correspondent sur les deux surfaces S et S_1; donc, d'après les résultats de Dini, l'élément linéaire de S devra avoir l'une des trois formes

(6) $ds^2 = \mathrm{U}^2(du^2 + dv^2)$ surface de révolution,

(7) $ds^2 = 2(\mathrm{V}u + \mathrm{V}_1)\,du\,dv$ forme de S. Lie,

(8) $ds^2 = (u - v)(\mathrm{U}^2 du^2 + \mathrm{V}^2 dv^2)$ forme de Liouville.

» M. Bianchi, qui est parvenu aux résultats qui précèdent par une méthode différente, a examiné en détail le cas où l'élément linéaire de S est de révolution; nous laisserons donc ce cas de côté pour nous occuper des deux autres.

» Examinons d'abord le cas où l'élément linéaire de S est de la forme de Liouville; il est alors donné par l'équation (8). L'élément linéaire de S_1 peut s'écrire

$$(9)\qquad ds_1^2 = \left(\frac{1}{v+h} - \frac{1}{u+h}\right)\left(\frac{U^2\,du}{u+h} + \frac{V^2\,dv}{v+h}\right).$$

Il faut déterminer les fonctions U et V de façon à satisfaire à l'équation (5). Cette équation s'écrit, après quelques réductions,

$$(10)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{(u+h)(v+h)}}\left[\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{V}{U}\sqrt{\frac{v+h}{u+h}}\,\frac{1}{u-v}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{U}{V}\sqrt{\frac{u+h}{v+h}}\,\frac{1}{u-v}\right)\right] \\ &\qquad = a\left[\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{V}{U}\,\frac{1}{u-v}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{U}{V}\,\frac{1}{u-v}\right)\right].\end{aligned}\right.$$

Cette équation fonctionnelle s'intègre aisément : on trouve, après quelques calculs simples, les éléments linéaires :

$$(8')\quad ds^2 = (u-v)\left\{\frac{u\,du^2}{\left(u-\frac{1}{a}\right)\left(u-\frac{1}{a}-\alpha\right)\left(u-\frac{1}{a}-\beta\right)} - \frac{v\,dv^2}{\left(v-\frac{1}{a}\right)\left(v-\frac{1}{a}-\alpha\right)\left(v-\frac{1}{a}-\beta\right)}\right\},$$

$$(9')\quad ds_1^2 = K(u_1-v_1)\left\{\frac{u_1\,du_1^2}{(u_1-a)\left(u_1-a-\frac{1}{\alpha}\right)\left(u_1-a-\frac{1}{\beta}\right)} - \frac{v_1\,dv_1^2}{\left(v_1-\frac{1}{a}\right)\left(v_1-a-\frac{1}{\alpha}\right)\left(v_1-a-\frac{1}{\beta}\right)}\right\},$$

ces éléments linéaires conviennent à des quadriques. On trouve de suite la relation entre leurs axes.

» Si l'on écrit la première sous la forme

$$(S)\qquad Ax^2 + By^2 + Cz^2 = 1,$$

la seconde aura pour équation

$$(S_1)\qquad Ax^2 + (A-B)y^2 + (A-C)z^2 = A^2.$$

» Une discussion très facile montre que si (S) est une quadrique de révolution, il en sera de même de S_1; de même, si S est un paraboloïde, S_1 sera également un paraboloïde.

» Il reste à examiner le cas où l'élément linéaire de S est de la forme (7) de Sophus Lie; ce cas ne présente pas d'intérêt, car on s'assure facilement que S et S_1 sont des surfaces développables. »

THERMODYNAMIQUE. — *Lois du déplacement de l'équilibre thermodynamique.* Note de M. E. **Ariès**, présentée par M. Mascart.

« Considérons un système homogène ou formé de parties homogènes juxtaposées, solides, liquides ou gazeuses. Ce système est soumis, dans toute son étendue, à une température uniforme T; il n'est en relation avec les corps extérieurs que pour échanger avec eux de la chaleur et pour en supporter une pression p, également uniforme, s'exerçant normalement sur sa superficie.

» Aux états successifs d'équilibre que prend un pareil système dans une transformation réversible, la composition ainsi que la masse de chacune de ses parties juxtaposées est, en principe, variable, par suite des échanges de matière qui peuvent s'opérer entre ces parties, ou des réactions chimiques qui peuvent s'exécuter dans chacune d'elles.

» Le potentiel H du système étant exprimé en fonction de la pression et de la température absolue, si l'on prend la *thermie* comme unité de chaleur, on a l'équation différentielle bien connue

$$dH = -S\,dT + v\,dp;$$

en posant

$$H = U - ST + pv,$$

H est, suivant l'expression de Massieu, une fonction *caractéristique* du système considéré dans son ensemble. Toutes les propriétés thermo-élastiques de cet ensemble s'expriment au moyen de la fonction H et de ses dérivées partielles. On a, notamment, pour l'entropie S, le volume v et l'énergie U,

$$S = -\frac{\partial H}{\partial T}, \tag{1}$$

$$v = \frac{\partial H}{\partial p}, \tag{2}$$

$$U = H - T\frac{\partial H}{\partial T} - p\frac{\partial H}{\partial p}. \tag{3}$$

» Ceci posé, imaginons que le système, d'abord plongé dans un milieu de température T et de pression p, soit, pour un instant, isolé au point de vue thermique, maintenu sous un volume invariable, et transporté dans un autre milieu de température T′ et de pression p', avec lequel il va se mettre

en équilibre. Les quantités H, U, S, v prendront de nouvelles valeurs H′, U′, S′, v'.

» Le changement subi à la fois par le deuxième milieu et par le système constitue une transformation irréversible qui donnera lieu à une *augmentation* $\Delta\Sigma$ de l'entropie dans l'ensemble formé par ce milieu et par le système considéré.

» La quantité positive $\Delta\Sigma$ comprend :

» 1° La variation d'entropie $S' - S$ du système dans le deuxième milieu;

» 2° La variation d'entropie de ce milieu lui-même; cette variation sera $-\frac{\Delta Q}{T'}$, ΔQ étant la quantité de chaleur, positive ou négative, passée du milieu dans le système.

» On doit donc avoir

$$S' - S - \frac{\Delta Q}{T'} > 0,$$

ou bien, puisque T′ est essentiellement positif,

$$T'(S' - S) - \Delta Q > 0$$

» Or, une pression constante p' ayant été opposée au système pendant toute la durée de son changement, le principe de l'équivalence apprend que l'on aura

$$\Delta Q = U' - U + p'(v' - v),$$

en sorte que l'inégalité précédente devient

$$U' - U - T'(S' - S) + p'(v' - v) < 0.$$

» S, v, U et S′, v', U′ étant remplacés par leurs valeurs tirées des formules (1), (2), (3), on trouve

$$H' - H - (T' - T)\frac{\partial H}{\partial T} - (p' - p)\frac{\partial H}{\partial p} < 0.$$

» Si, dans cette inégalité, on développe H′ suivant les puissances croissantes de $dT = T' - T$ et de $dp = p' - p$, on peut arrêter le développement aux termes du second degré, sans changer le signe de l'inégalité, ce qui donnera

$$(4) \qquad \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} dT^2 + 2\frac{\partial^2 H}{\partial T\,\partial p} dT\,dp + \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} dp^2 < 0.$$

» D'où résulte

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0,$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} < 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p\,\partial T}\right)^2 - \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} < 0.$$

» Si l'on exprime, en fonction de H et de ses dérivées partielles, la capacité calorifique à pression constante ou à volume constant du système, son coefficient de compressibilité isotherme ou adiabatique, on arrive, eu égard aux inégalités qui précèdent, aux conclusions suivantes :

» Ces paramètres physiques sont essentiellement positifs : la capacité calorifique est plus grande à pression constante qu'à volume constant; le coefficient de compressibilité isotherme est plus grand que le coefficient de compressibilité adiabatique.

» Des équations (1) et (2) on tire

$$-dS = \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\,dT + \frac{\partial^2 H}{\partial T\,\partial p}\,dp,$$

$$dv = \frac{\partial^2 H}{\partial T\,\partial p}\,dT + \frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\,dp.$$

» Multipliant la première de ces équations par dT, la seconde par dp, et ajoutant membre à membre, il vient, d'après (4),

$$dp\,dv - dT\,dS < 0.$$

» Cette dernière inégalité permet de formuler, d'une manière nette et précise, les lois qu'on appelle *lois du déplacement de l'équilibre*.

» Si l'on suppose que dp ou dv soit nul, dT et dS ou bien dT et $dQ = T\,dS$ sont de même signe.

» *Dans un élément de transformation réversible qui s'exécute à pression constante ou à volume constant, la température du système augmente ou diminue suivant que ce système absorbe ou dégage de la chaleur.*

» Si l'on suppose que dT ou dS soit nul, dp et dv sont de signes contraires.

» *Dans un élément de transformation réversible qui serait isothermique ou adiabatique, le volume du système augmente ou diminue suivant que la pression supportée par le système diminue ou augmente.* »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les variations simultanées des taches solaires et des températures terrestres.* Note de M. **Alfred Angot**, présentée par M. Mascart.

« M. Ch. Nordmann a publié récemment (même Volume, p. 1047) les conclusions générales d'un très intéressant travail où, confirmant et étendant les résultats indiqués il y a 30 ans par M. Köppen, il met en évidence la relation de la période des taches solaires avec les températures moyennes annuelles de la Terre dans les régions intertropicales.

» En étudiant les excellentes observations recueillies par le Service de l'Artillerie au camp Jacob (Guadeloupe), j'y ai retrouvé les traces manifestes de cette relation. Je demanderai la permission de revenir brièvement sur cette question, non pas tant pour ajouter aux résultats de M. Nordmann que pour indiquer une méthode de discussion qu'il me paraîtrait avantageux d'employer dans ce genre de recherches.

» Si, dans une station donnée, les températures moyennes annuelles t présentent une variation parallèle à celle du nombre r des taches solaires (nombres relatifs de Wolf), on peut poser la relation approchée :

$$t = t_0 + ar, \tag{1}$$

t_0 et a étant deux constantes caractéristiques de la station. Les dix années (1892-1901) d'observations du camp Jacob donnent pour cette station :

$$t_0 = 22^\circ,17, \qquad a = -0^\circ,00894.$$

» On trouvera ci-dessous : les températures moyennes annuelles (O) observées réellement au camp Jacob; les écarts e de la température de chaque année à la moyenne générale (21°,80); les nombres r correspondants des taches solaires; les températures annuelles (C) calculées au moyen de la formule (1); enfin les écarts (O — C) entre les températures réelles et les températures calculées.

Années.	Températures observées, (O).	Écarts à la moyenne, (e).	Taches solaires, (r).	Températures calculées, (C).	Écarts, (O — C).
1892	21°,52	−0°,28	73	21°,52	0°,00
1893	21,41	−0,39	85	21,41	0,00
1894	21,40	−0,40	78	21,47	−0,07
1895	21,63	−0,17	64	21,60	+0,03

Années.	Températures observées, (O).	Écarts à la moyenne, (e).	Taches solaires, (r).	Températures calculées, (C).	Écarts, (O — C).
1896	21°,83	—0°,03	42	21°,79	+0°,04
1897	22,02	+0,22	26	21,94	+0,08
1898	21,82	+0,02	27	21,93	—0,11
1899	21,89	+0,09	12	22,06	—0,17
1900	22,19	+0,39	9	22,09	+0,10
1901	22,24	+0,44	3	22,14	+0,10

» L'erreur probable d'une observation, calculée par les écarts *e*, est de ± 0°,20; elle tombe à ± 0°,06 pour les écarts (O — C), ce qui justifie suffisamment l'emploi de la formule (1). On remarquera, en outre, que la valeur trouvée pour le coefficient *a* correspond à une variation de température de 0°,89 (plus de quatre fois supérieure à l'erreur probable d'une observation), entre deux années où la différence des nombres relatifs des taches serait égale à 100, différence qui est parfois dépassée entre un maximum et un minimum.

» Dix années d'observations ne sauraient suffire pour établir sérieusement une relation entre les variations de l'activité solaire et celles des températures terrestres. J'ai cherché seulement, dans ce qui précède, à donner un exemple d'une méthode qui me semble plus précise et plus démonstrative que la combinaison, dans une même moyenne générale, de séries d'observations recueillies en des points différents. La comparaison des valeurs du coefficient *a*, obtenues séparément pour chaque station et pour chaque cycle des taches solaires, permettrait de juger du degré réel de concordance des résultats. On pourrait, en outre, rechercher dans les résidus (O — C) s'il existe quelque trace d'autres périodicités. »

PHYSIQUE. — *Conductibilité thermique du bismuth cristallisé.* Note de M. F.-Louis Perrot, présentée par M. Mascart.

« Il n'est pas sans intérêt de connaître comment la chaleur se propage dans le *bismuth cristallisé*, à cause des propriétés thermo-électriques et thermomagnétiques que ce corps manifeste à un degré d'intensité tout spécial.

» On doit à Matteuci [1] quelques mesures de conductibilités linéaires faites sur

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIII, 1855, p. 469.

des barreaux de bismuth taillés parallèlement et perpendiculairement à l'axe cristallographique, mais les résultats en sont peu concordants. Jannettaz (¹), dans la liste très étendue qu'il a publiée des conductibilités de cristaux, n'a pas pu donner de chiffres relatifs au bismuth, à cause du peu de netteté des mesures sur ce corps (²).

» Dernièrement M. Louis Lownds (³) a déterminé, par la méthode de Senarmont, le *rapport des axes des ellipses isothermes* fournies par le seul et unique cristal de bismuth qu'il possédait. Il n'a pas donné le détail de ses mesures, qu'il résume par un seul chiffre, indiquant que le rapport était de $\frac{\perp}{\parallel} = 1,19$. Si l'on fait le carré de ce rapport on obtient le *rapport des conductibilités thermiques principales* $\left(\frac{\perp}{\parallel}\right)^2 = 1,42$. M. Lownds a aussi étudié la variation des conductibilités avec l'intensité du champ magnétique.

» Ayant à ma disposition plusieurs parallélépipèdes de bismuth d'une structure cristalline remarquablement régulière étant donnée leur grosseur, et sur lesquels j'ai déjà effectué des mesures thermo-électriques (⁴), il m'a paru intéressant de les soumettre à des mesures de conductibilités thermiques, en employant un dispositif analogue à celui de M. Lownds, mais en multipliant le nombre des ellipses produites, de façon à obtenir des moyennes assez exactes, malgré le caractère toujours approximatif des mesures individuelles.

» Je renvoie à mes précédents Mémoires (⁵) pour les détails sur la préparation, les dimensions, les densités, etc., des parallélépipèdes G, P, M et A. Le prisme A présentait un intérêt spécial, car c'est dans ce même prisme que M. van Everdingen (⁶) avait taillé des barreaux qui lui ont servi pour ses recherches sur le phénomène de Hall.

» Pour le moment, je me borne à publier ici les résultats des expériences individuelles et leurs moyennes pour chaque parallélépipède. La conductibilité est la plus forte perpendiculairement à l'axe et *dans le sens du clivage le plus facile*, ce qui confirme une fois de plus la loi de Jannettaz (*loc. cit.*).

(¹) *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1352.
(²) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIX, 1873, p. 39.
(³) *Philos. Magazine*, t. V, 1903, p. 152.
(⁴) *Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1194.
(⁵) *Archives Sc. phys. et nat. Genève*, t. VI, 1898, p. 105 et 229, et t. VII, 1899, p. 149.
(⁶) *Archives...*, t. XI, 1901, p. 433.

Rapport des axes des ellipses isothermes.

G. 1,122; 1,129; 1,137; 1,149; 1,064; 1,118;
1,136; 1,083; 1,170; 1,169; 1,185; 1,153.
Moyenne : 1,135.

P. 1,164; 1,139; 1,129; 1,146.
Moyenne : 1,144.

M. 1,184; 1,178; 1,167; 1,175; 1,179;
1,202; 1,197; 1,192; 1,157.
Moyenne : 1,169.

A. 1,134; 1,116; 1,182; 1,248; 1,219; 1,191; 1,193; 1,219;
1,177; 1,216; 1,147; 1,161; 1,214; 1,212; 1,178.
Moyenne : 1,187.

Résumé.

	Rapp. conductibilités thermiques $\left(\frac{\perp}{\parallel}\right)^2$.	Densités.	Rapp. forces thermo-électriques $\frac{\parallel}{\perp}$ entre 11° et 100°.
Prisme G...........	1,288	9,809	2,00
» P...........	1,308	9,848	2,00
» M...........	1,366	9,851	2,10
» A...........	1,408	9,887	1,85

» La moyenne générale des rapports des conductibilités thermiques est 1,342 (Lownds : 1,42).

» Les différences observées entre les divers parallélépipèdes sous le rapport des densités et des forces électromotrices thermo-électriques faisaient prévoir celles qui se manifesteraient dans les conductibilités. Ayant l'intention d'essayer une autre méthode, je me réserve de publier éventuellement des détails plus circonstanciés, relatifs aux mesures ci-dessus. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les ondes hertziennes en télégraphie sans fil.* Note de M. G. Ferrié, présentée par M. A. Potier.

« Lorsque des oscillations sont produites dans une antenne simple, en employant le montage *à étincelle directe,* on a reconnu depuis longtemps

que l'antenne vibrait en quart d'onde. Mais la longueur d'onde du mouvement vibratoire produit dépend des éléments électriques des conducteurs suivant lesquels se propage ce mouvement. Il est donc nécessaire de choisir un conducteur placé dans des conditions bien déterminées pour lui rapporter les mouvements vibratoires étudiés; nous avons employé dans ce but un câble formé de sept brins de cuivre de $0^{mm},4$ recouvert de gutta et tendu horizontalement à 1^{m} au-dessus du sol; le câble était d'ailleurs semblable à celui qui servait à constituer les antennes.

» Pour mesurer la longueur d'onde des oscillations produites dans une antenne de forme et de hauteur quelconques, il suffit de relier à l'antenne, en un point compris entre l'oscillateur et la terre, une des extrémités du fil horizontal dont il est question ci-dessus, l'autre extrémité de celui-ci étant parfaitement isolée. On intercale, en outre, un ampèremètre thermique dans ce fil, au voisinage de la connexion avec l'antenne. Ce fil prend part au mouvement vibratoire, et les oscillations qui s'y développent sont maximum lorsque l'antenne et le fil sont à l'unisson : en allongeant progressivement celui-ci, on voit croître graduellement le débit marqué par l'instrument de mesure, avec un maximum très net pour une longueur bien déterminée, puis décroître jusqu'à une valeur voisine de 0, puis augmenter de nouveau, et ainsi de suite. Les maximum et minimum sont régulièrement espacés, et la différence des longueurs correspondant à deux concamérations successives représente $\frac{1}{4}$ de longueur d'onde. Le plus grand des maximums est le premier, c'est-à-dire celui qui est obtenu avec une longueur de fil, comptée à partir de la prise de terre, égale à $\frac{1}{4}$ d'onde.

» Nous donnons ci-après, comme exemples, quelques longueurs d'onde obtenues avec des antennes de forme variable mais symétriques, et d'une longueur de 25^{m} et $12^{m},50$, non compris le fil unique (9^{m}) reliant l'antenne proprement dite à l'oscillateur et celui-ci à la terre (¹).

Longueurs. Antenne totale jusqu'au sol.	Antenne proprement dite.	$\frac{\lambda}{4}$ mesuré pour l'antenne totale.	LC (unités C. G. S.) déduit de $\frac{\lambda}{4}$.	C (unités C. G. S.) mesuré pour l'antenne totale.	L (unités C. G. S.) déduit pour l'antenne totale.
m 21,50	m 12,50 (fil unique)	m 20,00	18×10^{-16}	15×10^{-20}	$1,1 \times 10^{-4}$
34,00	25,00 id.	30,50	42×10^{-16}	24×10^{-20}	$1,8 \times 10^{-4}$
21,50	12,50 (2 fils à $0^{m},50$)	23,00	24×10^{-16}	20×10^{-20}	$1,2 \times 10^{-4}$
34,00	25,00 id.	33,50	$50,5 \times 10^{-16}$	$29,5 \times 10^{-20}$	$1,7 \times 10^{-4}$
21,50	12,50 (5 fils à $0^{m},50$, même plan)	25,00	28×10^{-16}	$22,5 \times 10^{-20}$	$1,2 \times 10^{-4}$
34,00	25,00 id.	35,00	55×10^{-16}	$34,5 \times 10^{-20}$	$1,6 \times 10^{-4}$

(¹) Les mesures de capacité indiquées dans ce Tableau ont été faites par la méthode du pont avec téléphone et condensateur étalon. Nous avons aussi employé, dans d'autres cas, l'oscillographe Blondel, qui permet de mesurer sur une plaque photographique la période de l'onde qui correspond à la self de la bobine d'induction et à la capacité de l'antenne.

Longueurs. Antenne totale jusqu'au sol.	Antenne proprement dite.	$\frac{\lambda}{4}$ mesuré pour l'antenne totale.	LC (unités C. G. S.) déduit de $\frac{\lambda}{4}$.	C (unités C. G. S.) mesuré pour l'antenne totale.	L (unités C. G. S.) déduit pour l'antenne totale.
m	m	m			
21,50	12,50 (5 fils à $0^m,50$, même plan)	27,50	34×10^{-16}	28×10^{-20}	$1,2 \times 10^{-4}$
34,00	25,00 id.	39,50	70×10^{-16}	44×10^{-20}	$1,6 \times 10^{-4}$
21,50	12,50 (2 fils à 1^m)	23,50	25×10^{-16}	20×10^{-20}	$1,2 \times 10^{-4}$
34,00	25,00 id.	34,00	52×10^{-16}	$31,5 \times 10^{-20}$	$1,6 \times 10^{-4}$
21,50	12,50 (3 fils à 1^m, même plan)	26,00	30×10^{-16}	25×10^{-20}	$1,2 \times 10^{-4}$
34,00	25,00 id.	36,50	60×10^{-16}	$37,5 \times 10^{-20}$	$1,6 \times 10^{-4}$
21,50	12,50 (2 fils à 2^m)	24,00	26×10^{-16}	$22,5 \times 10^{-20}$	$1,1 \times 10^{-4}$
24,00	25,00 id.	35,00	55×10^{-16}	34×10^{-20}	$1,6 \times 10^{-4}$
9	supprimée	9,00	$3,5 \times 10^{-16}$	7×10^{-20}	$0,5 \times 10^{-4}$

» On voit que la longueur d'onde et la capacité augmentent avec la longueur de l'antenne, le nombre et l'écartement des fils qui constituent l'antenne proprement dite. De plus la self-induction reste à peu près constante pour une longueur donnée d'antenne quelle que soit sa forme, avec cependant une tendance à diminuer quand l'écartement des fils augmente.

» La différence constatée entre la longueur d'onde mesurée pour une antenne à un seul fil et la longueur de ce fil provient de la différence de capacité entre l'antenne et le fil horizontal. Ce fait est mis en évidence en plaçant l'antenne horizontalement dans une direction opposée au fil témoin : on trouve que le maximum de débit du thermique correspond à l'égalité des deux fils.

» On peut aussi mesurer l'intensité des oscillations dans le fil qui relie l'oscillateur à la terre, en plaçant l'ampèremètre thermique en dérivation sur deux points de ce fil. On constate alors qu'avec les antennes ci-dessus, une bobine de 30^{cm} donnant 3^{cm} d'étincelles et une consommation moyenne de 100 watts, le thermique indique des intensités de 1 à 3 ampères efficaces (en tenant compte du coefficient dû au shuntage). Cette intensité augmente nettement avec le nombre et l'écartement des fils.

» *Accord d'une antenne donnée sur une période déterminée.* — Lorsqu'on excite une antenne au moyen d'un transformateur Tesla, genre d'Arsonval par exemple, on remarque en appliquant la méthode indiquée plus haut que la longueur d'onde du mouvement vibratoire communiqué à l'antenne est constante quel que soit le nombre des spires du secondaire du Tesla. Cette période est évidemment celle du circuit excitateur. Mais les oscillations de l'antenne ont un maximum d'énergie lorsque les spires du secondaire sont en nombre tel que l'ensemble de l'antenne et des spires représente un quart d'onde du mouvement vibratoire excitateur.

» Pour trouver cet accord il suffit de mettre un thermique en dérivation sur deux points de l'antenne au voisinage de la prise de terre (¹).

» On remarque alors qu'en ajoutant une à une des spires indépendantes le thermique indique un maximum très net pour un nombre de spires déterminé. Ce maximum correspond à l'accord. Mais si l'on est conduit à augmenter beaucoup le nombre de spires, on varie notablement la self-induction et l'induction mutuelle, l'intensité maximum mesurée diminue, et l'accord peut passer inaperçu. Il est préférable dans ce cas d'agir sur la capacité du circuit excitateur de manière à obtenir le maximum de débit pour un nombre de spires compris entre 2 et 5. »

OPTIQUE. — *Sur la polarisation de la lumière diffusée par réfraction.* Note de M. A. Lafay, présentée par M. H. Becquerel.

« Dans une Note antérieure, ainsi que dans un Mémoire publié dans les *Annales de Chimie et de Physique* (²), j'ai fait connaître les principaux caractères de la polarisation présentée par la lumière que diffuse *par réflexion* le verre finement dépoli, quand on projette sur sa surface un faisceau polarisé.

» Lorsqu'un rayon tombe normalement sur l'une des faces d'un prisme ordinaire, il y pénètre et prend une direction bien définie après réfraction régulière ou réflexion totale sur l'autre face; mais si cette dernière est dépolie on observe dans les deux cas de la lumière qui émerge dans toutes les directions.

» Nous dirons qu'il y a *diffusion par réfraction* sur la face de sortie par opposition à la réflexion diffuse qu'observerait un œil placé à l'intérieur du prisme.

» En opérant avec des prismes différents on peut étudier la *réfraction diffuse* sous diverses incidences, tandis que l'on fait varier de la même manière que pour la réflexion les autres conditions (polissage, indice, etc.) qui influent sur le phénomène.

(¹) Les résultats obtenus par ce moyen ont été souvent contrôlés au moyen des indications d'un micromètre à étincelles placé au sommet de l'antenne.

(²) A. Lafay, *Sur la polarisation de la lumière diffusée par les surfaces dépolies* (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 154, 9 juillet 1894). — *Sur la polarisation de la lumière diffusée par le verre dépoli :* thèse de Paris, novembre 1898 (*Annales de Chimie et de Physique*, avril 1899).

» Cette étude que j'ai récemment poursuivie conduit à des résultats présentant une grande analogie avec ceux fournis par la réflexion.

» Pour les décrire, il est commode d'employer le mode représentatif indiqué dans ma Note précitée, consistant à imaginer une sphère de rayon très grand, ayant son centre confondu avec l'élément sur lequel s'effectue la réfraction et liée invariablement à ce dernier. Dans ces conditions, chaque point de la sphère correspond à une direction de diffusion et l'on peut supposer qu'on y a dessiné les éléments (ellipse en général) qui caractérisent l'état de polarisation du rayon correspondant.

» A chaque série d'expériences on peut faire correspondre une carte, de l'hémisphère de réfraction, résumant les faits observés.

» Les diagrammes obtenus présentent le même aspect que ceux de la réflexion diffuse; il suffit de supposer que, dans ces derniers, le point d'incidence I représente l'intersection du rayon incident, supposé prolongé, avec l'*hémisphère de réfraction* [1].

» Pour des régions assez étendues la polarisation est elliptique, et lorsque l'incidence est suffisante il existe deux *directions focales* polarisées circulairement et en sens inverse.

» En un point quelconque la proportion de lumière polarisée est d'autant plus forte que le polissage est plus poussé et la direction du grand axe de l'ellipse de polarisation paraît liée à la position des foyers suivant une loi semblable à celle que j'ai indiquée pour la réflexion.

» Dans ce dernier cas, l'existence des foyers pouvait s'expliquer en imaginant que la lumière, diffusée suivant les directions focales, provenait de réflexions régulières sur une multitude de facettes très petites, orientées de manière à recevoir le faisceau incident sous des angles voisins de l'*angle brewstérien*.

» Pour la réfraction il est impossible de recourir à une semblable explication; la polarisation circulaire s'observe toujours dans des régions où la lumière ne peut se rendre par *réfraction régulière* unique à travers une facette d'orientation supposée quelconque.

» Pour observer les foyers, il est nécessaire de faire tomber le faisceau éclairant sous une incidence assez écartée de la normale, mais cette incidence n'est pas liée à l'angle limite au delà duquel la réfraction régulière

---

[1] Le lecteur est prié de se reporter aux diagrammes de mon Mémoire et en particulier aux figures 6, 7, 8, 9, dans lesquelles il supposera que le rayon incident, dirigé de bas en haut, est situé derrière le plan du tableau.

cesserait de se produire à travers la surface diffusante supposée polie. Pour un crown ordinaire, par exemple, les foyers apparaissent dès que l'incidence atteint 25° à 30°; ils sont alors localisés sur les bords du diagramme et gagnent peu à peu les régions centrales, à mesure que l'incidence augmente jusqu'à devenir rasante.

» Les foyers se trouvent placés de part et d'autre d'un plan mené par le rayon incident normalement au plan de polarisation.

» Lorsque l'azimut de polarisation de la lumière incidente varie, ces points se déplacent en décrivant deux courbes qui coupent le plan d'incidence en un même point que nous désignerons par analogie sous le nom de *point principal de réfraction*. Suivant la direction correspondante, les composantes de la lumière diffusée ont une différence de phase d'un quart d'onde.

» Ce phénomène est donc encore analogue à celui qu'on observe par réflexion, mais présente cependant deux différences essentielles:

» 1° Lorsqu'on opère comparativement avec un même dépoli (supposé très fin) les courbes focales par réflexion sont très rapprochées; elles s'écartent au contraire notablement dans le cas de la réfraction.

» Ce fait permet l'observation d'une propriété intéressante. Lorsqu'on observe la lumière diffusée dans une direction prise au hasard, on remarque, en général, que, si l'azimut de polarisation du faisceau incident varie de 360° d'une manière continue, l'orientation de l'axe de l'ellipse de polarisation du rayon diffusé décrit un tour complet. Il n'en est plus ainsi lorsque le point représentatif se trouve à l'intérieur de l'angle curviligne toujours aigu que forment les courbes focales. Pour toute direction comprise dans cette région il existe deux orientations limites que l'axe de l'ellipse de polarisation ne peut franchir.

» Cette différence que la théorie permet de prévoir [1] était difficile à contrôler expérimentalement dans le cas de la réflexion par suite de la petitesse de l'angle compris entre les courbes focales.

» 2° L'angle que fait la direction principale de réflexion avec le rayon incident varie fort peu en fonction de l'angle d'incidence et se rattache simplement à la valeur de l'angle brewstérien; les variations de l'angle analogue relatif à la direction principale de réfraction sont au contraire considérables et ne laissent apercevoir aucune relation simple avec l'angle de polarisation maxima de la substance correspondante.

» En dehors de ces différences, il existe une foule de divergences de

---

(1) Voir en particulier la figure 22 de mon Mémoire cité.

détail qui ne peuvent être exposées sans l'adjonction de diagrammes appropriés; le fait essentiel qu'il m'a paru intéressant de signaler est l'existence de directions focales de réfraction absolument analogues à celles que M. Gouy (¹) a observées le premier dans le cas de la réflexion et dont j'ai précédemment, et suivant ses conseils, étudié les propriétés. »

CHIMIE. — *Sur l'hydrogène combiné contenu dans le cuivre réduit.* Note de M. **Anatole Leduc**, présentée par M. Lippmann.

« La Note du 5 janvier 1903 (²) communiquée par M. Armand Gautier, relativement à la proportion de l'hydrogène dans l'atmosphère, se termine par la phrase suivante :

» Quant à la persistance, en quantité pondérable, d'hydrogène occlus ou combiné dans du cuivre réduit sur lequel on a fait circuler préalablement au rouge plusieurs litres d'air, je pense que les chimistes ne l'admettront pas sans preuves péremptoires.

» Je demande à l'Académie la permission d'apporter les résultats quantitatifs d'expériences qui me semblent constituer cette preuve péremptoire, et confirment d'ailleurs entièrement les expériences qualitatives qui ont fait l'objet de ma Note de 1891 (*Comptes rendus*, t. CXIII, p. 71).

» Dans un tube de verre A, de 2^{cm} de diamètre intérieur et 25^{cm} de longueur, j'introduis 45^{g} environ de planure de cuivre. Sur ce tube, tiré aux deux bouts, sont mastiqués à la cire des tubes de plomb qui permettent d'établir les connexions convenables.

» Le cuivre est d'abord oxydé dans un courant d'air, puis réduit par un courant d'hydrogène desséché. Ce courant est continué pendant une heure environ après que l'oxyde de cuivre semble complètement réduit.

» L'appareil étant refroidi, je fais le vide dans le tube A, et j'y laisse rentrer de l'air desséché au moyen d'anhydride phosphorique. J'y adapte ensuite un tube en U, B, muni de bouchons-robinets, chargé d'anhydride phosphorique et taré (³).

» **1.** Je fais passer d'abord dans l'appareil 10^{l} d'air, à froid : la tare de B ne change pas.

» **2.** Je répète cette expérience en chauffant au rouge le cuivre, d'abord du côté de

(¹) M. Gouy, *Sur la diffusion de la lumière par les surfaces dépolies de verre ou de métal* (*Comptes rendus*, t. XCVIII, 1884, p. 978).

(²) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 21.

(³) Dans toutes les pesées, le tube est vide de gaz et la poussée atmosphérique est compensée.

la sortie, puis progressivement jusqu'à l'autre extrémité. Il passe environ 5^l d'air en 2 heures 30 minutes. Le tube B recueille $3^{mg},8$ d'eau.

» 3. De nouveau, je fais passer 10^l d'air, au rouge. Le tube B recueille encore $3^{mg},4$ d'eau.

» 4. Je fais passer encore 10^l d'air dans les mêmes conditions, mais sans recueillir l'eau.

» 5. Une dernière fois, je fais passer 5^l d'air, et je recueille $0^{mg},6$ d'eau, au lieu de 3,8 obtenus dans l'expérience similaire n° 2. Cette petite quantité d'eau provient en partie de l'hydrogène et des carbures atmosphériques; admettons même qu'elle n'ait pas d'autre origine, comme le pense M. Gautier.

» Ces expériences montrent bien clairement que :

» 1° Malgré le vide préalable qui avait dû enlever tout l'hydrogène condensé par le cuivre, les 5 premiers litres d'air passant sur ce cuivre au rouge lui avaient enlevé, au minimum, $\frac{3,8-0,6}{0,8} = 4^{cm^3}$ d'hydrogène (conditions normales), et les 10^l suivants $3^{cm^3},5$, et que, par conséquent, on peut évaluer à 8^{cm^3} ou 10^{cm^3} le volume d'hydrogène retenu par le cuivre à l'état de combinaison, conformément à l'expérience rappelée plus haut, dans laquelle j'ai extrait 20^{cm^3} de ce gaz d'une colonne de planure trois fois plus importante, l'opération n'ayant pas été poursuivie jusqu'à épuisement;

» 2° Les 5 premiers litres d'air passant sur cette petite colonne de cuivre, au rouge, dans des conditions qui assuraient son oxydation superficielle dans toute sa longueur, avaient laissé subsister dans le cuivre une *quantité d'hydrogène parfaitement pondérable*.

» *Remarque*. — Dans cette même Note, M. Gautier affirme de nouveau que j'ai confondu sous le même symbole deux densités différentes : celles de l'azote atmosphérique dépouillé ou non de l'hydrogène qui l'accompagnait. Cette assertion s'appuie sur ce que, suivant lui, une colonne d'oxyde de cuivre de 10^{cm} de longueur est impuissante à arrêter complètement l'hydrogène.

» J'ai de multiples raisons de croire qu'il n'en échappe que des traces, pourvu que le gaz passe avec une lenteur suffisante (1^l à l'heure, au plus, dans un tube de 2^{cm} de diamètre). Mais, à supposer que, dans ces conditions, l'oxyde laissât échapper $\frac{1}{10}$ de cet hydrogène, il en résulterait seulement sur la densité de l'azote atmosphérique une erreur négligeable, eu égard à la précision limite de ces déterminations $(\frac{1}{20000})$.

» Il est facile de voir que mes conclusions n'en seraient pas modifiées d'une manière appréciable : le symbole d' représenterait invariablement dans toutes mes écritures la densité (0,97203) de l'azote atmosphérique incomplètement dépouillé d'hydrogène, et il faudrait majorer de 10 pour 100

la proportion maximum de l'hydrogène atmosphérique compatible avec mes déterminations, ainsi que d'ailleurs avec celles de lord Rayleigh (0,00006). »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition du carbonate de lithium par la chaleur.* Note de M. **P. Lebeau**, présentée par M. H. Moissan.

« Le carbonate de lithium a été surtout étudié par M. Troost, qui en a décrit les principales propriétés dans son important Mémoire sur le lithium et les sels de lithine [1]. Il a insisté particulièrement sur la décomposition de ce carbonate sous l'action de la chaleur. Cette décomposition commence, d'après ce savant, bien avant la température de fusion et se poursuit ensuite d'abord rapidement, puis plus lentement. En maintenant le sel pendant 1 heure à la température la plus haute que peut fournir la lampe-forge de Deville, M. Troost put chasser les $\frac{4}{5}$ de l'acide carbonique, mais, dans aucun cas, ne put réussir à le décomposer complètement.

» Nous avons repris l'étude de cette action de la chaleur sur le carbonate de lithium en nous plaçant dans des conditions différentes et dans le but d'obtenir l'oxyde de lithium anhydre.

» Le carbonate de lithium pur était placé dans une petite nacelle de platine disposée dans l'intérieur d'un tube de porcelaine, dont l'une des extrémités était fermée et l'autre était en communication avec une trompe à mercure munie d'un tube barométrique. La partie du tube contenant la nacelle était chauffée à l'aide d'un petit four électrique à résistance de M. Charpy. Un rhéostat intercalé dans le circuit de ce four permettait de faire varier la température ou de la maintenir constante pendant un temps donné. La température était évaluée au moyen de la pince thermo-électrique.

» Après avoir fait le vide dans l'appareil, nous avons chauffé progressivement. Au dessous de 600°, il ne se produit aucune dépression de la colonne de mercure, le vide se maintient parfaitement. Un peu au-dessous de ce point la dissociation commence. Nous donnons ci-dessous les pressions observées jusqu'à 1000°.

Température.	Pression en millimètres de mercure.	Température.	Pression en millimètres de mercure.
580°	0	800°	29
610	1	830	34
620	3	840	37
640	8	860	41
710	16	890	50
740	19	930	61
770	23	1000	91

(1) Troost, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 129.

» Vers 1200° la pression atteint environ 300mm. En raison de cette dissociation relativement facile du carbonate de lithium, il nous semblait possible de réaliser la préparation de l'oxyde de lithium. Pour cela il suffisait de soumettre le carbonate de ce métal à l'action d'une température supérieure à 600°, en ayant soin d'éliminer l'anhydride carbonique libéré d'une façon continue à l'aide de la trompe.

» Dans un premier essai, nous avons opéré sur une quantité exactement pesée de carbonate de lithium, et assez faible pour permettre de recueillir commodément le gaz carbonique. Nous employions 0g,2276 de carbonate; après une heure de chauffe à 1000° le vide se maintenait dans l'appareil. Le gaz recueilli occupait un volume qui, ramené à 0° et 76cm, correspondait à 66cm³,53, soit en poids à 0g,1312 d'anhydride carbonique. Le poids de carbonate utilisé aurait donné théoriquement 0g,1353. Nous pouvions donc arrêter l'expérience. Après refroidissement, la nacelle retirée du tube était absolument vide et nullement attaquée. L'oxyde de lithium produit avait donc été complètement volatilisé; nous avons en effet constaté que sa vapeur avait fortement corrodé la couverte du tube et s'était combinée avec elle. Un autre essai, fait sur une quantité de matière plus considérable, nous a donné les mêmes résultats. Enfin, la dissociation du carbonate se produit également bien dans un courant de gaz hydrogène et permet de réaliser en peu de temps, à 1000°, cette volatilisation apparente du carbonate de lithium.

» Sous l'action de la chaleur, le carbonate de lithium commence donc à se décomposer vers 600°, et déjà à cette température l'oxyde de lithium possède une tension de vapeur telle, qu'il peut être complètement volatilisé. Cette propriété éloigne le carbonate de lithium des autres carbonates alcalins. D'autre part, sa fusibilité et la volatilisation de la lithine anhydre provenant de sa décomposition lui assigne un rôle chimique différent de celui des carbonates alcalino-terreux et en particulier du carbonate de calcium qui se dissocie dans des conditions de température comparables, mais qui est infusible et laisse un oxyde fixe. En effectuant la dissociation du carbonate de lithium en présence de différentes substances, on peut obtenir, avec la plus grande facilité, ainsi qu'il résulte de nos premiers essais, un certain nombre de composés nouveaux, dont l'étude viendra augmenter nos connaissances encore peu étendues sur les propriétés des oxydes alcalins anhydres.

» Nous avons pu observer que, par suite de ce phénomène de volatilisation apparente du carbonate de lithium, ce corps se comporte comme un minéralisateur vis-à-vis d'un très grand nombre de corps. Nous poursuivons nos recherches dans cette voie. »

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrolyse du sulfure de baryum avec diaphragme.* Note de MM. **André Brochet** et **Georges Ranson**, présentée par M. H. Moissan.

« Dans une Note précédente [1] nous avons montré comment se comporte l'électrolyse d'une solution concentrée de sulfure de baryum sans diaphragme. Si l'on fait usage d'une cloison poreuse, la réaction primaire est la même, c'est-à-dire que l'on obtient du soufre et par conséquent des polysulfures à l'anode, du baryum et par conséquent de la baryte et de l'hydrogène à la cathode. En raison de ce diaphragme, il n'y aura pas réduction des polysulfures. D'autre part, la baryte qui diffuse dans le compartiment anodique étant, dans les conditions de l'opération, sans action sur les polysulfures très solubles, s'en séparera par refroidissement et pourra en conséquence être récupérée. Son rendement sera de ce fait sensiblement théorique.

« Nous croyons devoir insister d'une façon toute spéciale sur l'importance de cette diffusion ; dans la plupart des cas, la majeure partie de la baryte pouvant ainsi être recueillie dans le compartiment anodique, quelquefois même elle s'y retrouve presque en totalité. Nous ne croyons pas que l'on puisse admettre une diffusion pure et simple ou un transport de la cathode à l'anode. Il se passe probablement là un phénomène tout spécial que nous n'avons pas étudié. Le transport dans le compartiment anodique des ions OH ne suffit pas non plus à expliquer ce phénomène, même dans le cas où le liquide anodique ne renferme que de la baryte.

» Parmi les nombreux essais que nous avons faits, nous décrirons les deux suivants à titre d'exemples :

» Dans un appareil en fer servant de cathode et présentant une surface utile de 20^{dm^2} environ, se trouvait un poreux renfermant une anode en fer de 9^{dm^2}.

» Le compartiment anodique était rempli d'une solution tenant 1660^g de sulfure de baryum hydraté ($BaS, 5H^2O$). Dans le compartiment cathodique, nous avons mis 295^g de baryte hydratée pour 3^l de solution.

» L'intensité du courant a été maintenue pendant $6^h 15^m$ à 30^{amp}, ce qui donnait comme densité de courant :

$$Da = 3^{amp} \text{ par décim. carré} \quad \text{et} \quad Dc = 1^{amp},5 \text{ par décim. carré.}$$

» La tension aux bornes est restée à $2^{volts},3$ une fois l'appareil en marche normale.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1195.

A la fin de l'opération la force contre-électromotrice était de $0^{volt},6$. La température est restée constante aux environs de 65°.

» Nous avons recueilli, dans le compartiment cathodique, 378^g de baryte, soit une augmentation de 83^g. La quantité qui aurait dû être obtenue théoriquement étant de 1080^g, le rendement n'était donc que de 8,15 pour 100. Le liquide anodique pris en masse donna au contraire 810^g de baryte, soit 75 pour 100 de la théorie. La production totale de 893^g de baryte correspondait à un rendement de 83,15 pour 100. Si l'on considère la baryte contenue dans les interstices du poreux et celle restant en solution dans les 3800^{cm^3} d'eaux mères du liquide anodique, on voit que le rendement est sensiblement théorique.

» En ramenant à la quantité d'énergie fournie à l'appareil, on trouve plus de 2^{kg} de baryte par kilowattheure.

» Dans l'essai précédent la tension aux bornes était encore relativement élevée par rapport à celle constatée d'une façon générale dans nos essais. L'expérience suivante, faite dans le but d'étudier un diaphragme de nature spéciale, nous a donné des résultats intéressants.

» Le vase poreux méplat contenant 500^{cm^3} d'une solution de baryte à $42^g,5$ par litre renfermait une cathode de $(13 \times 15)^{cm^2}$, de chaque côté du poreux se trouvait une anode de $(13 \times 17)^{cm^2}$ plongeant dans 1175^{cm^3} d'une solution de sulfure à 377^g par litre. Avec une intensité de 10^{amp}, la tension aux bornes s'est maintenue pendant 4 heures entre $1^{volt},5$ et $1^{volt},6$. La densité de courant était dans ce cas, il est vrai, assez faible, puisque l'on avait

$$Da = 2^{amp} \text{ par décim. carré} \qquad \text{et} \qquad Dc = 2^{amp} \text{ par décim. carré.}$$

» D'une façon générale, avec le dispositif employé dans le premier essai, avec une densité de courant anodique de 4^{amp} à 5^{amp} par décimètre carré et une densité de courant cathodique environ moitié, on obtient de $1^{volt},7$ à $1^{volt},9$ comme différence de potentiel aux bornes. D'ailleurs, comme nous l'avons fait remarquer à propos de l'électrolyse du sulfure de sodium [1], en raison de la faible tension de décomposition des sulfures, la résistance du diaphragme a une importance très marquée.

» *Remarques et conclusions.* — Les remarques que nous avons faites au sujet de l'électrolyse du sulfure de baryum sans diaphragme s'appliquent également au cas présent.

» L'addition de chlorure de baryum ou d'un chlorure alcalin soit dans un compartiment, soit dans les deux, ne modifie pas la marche générale de l'opération. Dans le compartiment cathodique le sulfure peut être remplacé, comme nous venons de le voir, par le chlorure; il peut l'être également, comme dans les exemples précités, par une solution de baryte ou par les eaux mères d'une opération précédente.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1134. Voir au sujet de l'oxydation du sulfure de sodium par électrolyse : SCHEURER-KESTNER, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXXVI, p. 46, et 3e série, t. XVII, p. 99.

» Le chlorure présente l'inconvénient de ne pas permettre l'emploi du fer comme anode. L'usage de baryte comme liquide cathodique explique dans une certaine mesure, comme nous l'avons vu, le passage de cette base dans le compartiment anodique, mais cela n'est pas un inconvénient puisque l'on peut facilement la séparer des polysulfures très solubles. On n'a donc aucun avantage à employer le sulfure de baryum, difficile au contraire à séparer de la baryte, la solubilité des deux produits étant du même ordre de grandeur.

» Quant à la solution de polysulfures, on peut l'utiliser pour en extraire le baryum, à l'état de sels, et le soufre, soit au moyen de la solution elle-même, soit au mieux en saturant à chaud de sulfure de baryum; les polysulfures insolubles, dans ces conditions, précipitent au fond de l'appareil. La solution anodique se trouve ainsi régénérée et a retrouvé sa couleur primitive jaune clair devenue plus foncée du fait de la formation des polysulfures.

» On voit d'après cet exposé succinct de nos recherches que l'électrolyse du sulfure de baryum offre un procédé simple de fabrication de baryte hydratée, présentant, à côté de l'avantage de n'exiger qu'une très faible dépense d'énergie, celui de partir d'un produit dérivant directement du sulfate de baryum et constituant la matière première par laquelle on passe généralement pour la fabrication des sels de baryum. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mode de scission des combinaisons organomagnésiennes mixtes. Action de l'oxyde d'éthylène.* Note de M. V. **Grignard**, présentée par M. H. Moissan. (Extrait.)

« Dans les nombreuses réactions synthétiques réalisées jusqu'ici, dans des voies diverses, au moyen des combinaisons organomagnésiennes mixtes de formule RMgX, on a toujours observé que ces combinaisons se scindaient de la même manière dans les deux groupements monovalents R et MgX. Une seule exception à cette règle a été signalée par M. Blaise [1], qui a trouvé qu'avec l'oxyde d'éthylène et C^2H^5MgBr, la réaction prévue :

$$C^2H^5MgBr + \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix} CH^2 - C^2H^5 \\ | \\ CH^2 - OMgBr \end{matrix}$$

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 551.

ne se faisait que très imparfaitement, tandis que la réaction principale conduisait à la formation de la monobromhydrine du glycol. M. Blaise a interprété ce résultat en admettant que, dans ce cas particulier, le composé magnésien se scindait en MgC^2H^5 et Br pour donner

$$\begin{array}{l} CH^2 - Br \\ | \\ CH^2 - OMgC^2H^5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH^2 - Br \\ | \\ CH^2 - OH. \end{array}$$

» Cette unique exception avait d'autant plus lieu d'étonner que la présence de la bromhydrine paraissait pouvoir s'expliquer très aisément par l'action de l'oxyde d'éthylène non attaqué et resté en solution dans l'éther sur le bromure de magnésium qui se forme quand on traite la combinaison organométallique par l'eau. C'est la réaction signalée par Würtz sur le chlorure de magnésium, et je me suis assuré qu'avec le bromure elle se réalisait encore avec la plus grande facilité.

» Ces considérations m'ont conduit à reprendre les expériences de M. Blaise, afin de rechercher s'il n'était pas possible de leur donner une autre interprétation.

» 1° Dans une demi-molécule de C^2H^5MgBr, refroidi au-dessous de 0°, j'ai fait tomber 13g d'oxyde d'éthylène dilué dans 50g d'éther anhydre et refroidi à —15°. Après 24 heures, j'ai distillé l'éther afin d'enlever l'oxyde d'éthylène qui n'aurait pas réagi, et j'ai constaté tout d'abord qu'il ne passait pas d'oxyde d'éthylène en quantité appréciable. Lorsque l'éther a été à peu près complètement chassé, il s'est déclaré une violente réaction avec dégagement de chaleur considérable et foisonnement de la masse qui arrive à remplir tout le ballon.

» Cette combinaison a été traitée par l'eau glacée et immédiatement soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau. J'ai obtenu ainsi l'alcool butylique normal avec un rendement de 82 pour 100 par rapport à l'oxyde d'éthylène et pas trace de bromhydrine.

» 2° J'ai repris l'expérience avec i-$C^5H^{11}MgBr$ en excès : j'ai observé identiquement les mêmes phénomènes et je suis arrivé finalement à l'alcool isoheptylique

$$(CH^3)^2CH - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$$

avec un rendement de 75 pour 100 (après purification), sans la moindre trace de bromhydrine.

» L'alcool isoheptylique, encore peu connu, est un liquide assez mobile, dont l'odeur forte rappelle l'alcool amylique, sans être irritante; il bout à 167°-169°, sous 755mm : $d_0 = 0,8311$, $d^4_{11,5} = 0,8249$, $n_D = 1,42538$. Son acétate a une odeur fruitée un peu différente de celle de l'acétate d'amyle; il bout à 183°-185° sous 748mm : $d_0 = 0,8861$, $d^4_{11,7} = 0,8757$, $n_D = 1,41739$.

» Ces deux expériences, parfaitement concordantes, me permettent de

proposer l'explication suivante qui fait rentrer l'action des combinaisons magnésiennes sur l'oxyde d'éthylène dans la règle générale :

» L'oxyde d'éthylène, en sa qualité d'éther-oxyde et en raison de ses affinités spéciales, est capable de se substituer à l'oxyde d'éthyle dans les combinaisons organomagnésiennes en donnant la combinaison

$$\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \rangle O \langle \begin{matrix} R \\ MgX \end{matrix} \quad (^1).$$

» C'est la première phase de la réaction. Si l'on traite à ce moment par l'eau, l'oxyde d'éthylène, remis en liberté, pourra réagir sur le sel de magnésium formé en même temps, et donner, par exemple, la bromhydrine observée par M. Blaise. Mais si l'on distille l'éther, l'oxyde d'éthylène qui est fixé ne passera pas et lorsque, par suite de la disparition du dissolvant, la température pourra s'élever suffisamment, la deuxième phase de la réaction se produira avec rupture de la chaîne de l'oxyde d'éthylène, de la manière suivante :

$$\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \rangle O \langle \begin{matrix} R \\ MgX \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2 - R \\ | \\ CH^2 - OMgX \end{matrix}$$

» Le traitement par l'eau fournira alors uniquement le deuxième homologue supérieur de l'alcool ROH et nous avons vu que cette réaction pouvait se réaliser avec d'excellents rendements. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acétones à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de synthèse des pyrazols.* Note de MM. **Ch. Moureu** et **M. Brachin**, présentée par M. H. Moissan.

« Les acétones à fonction acétylénique de la forme $R - C \equiv C - CO - R'$, qui prennent naissance soit dans l'action des chlorures ou des anhydrides d'acides sur les carbures acétyléniques sodés $R - C \equiv CNa$, soit dans la condensation des mêmes dérivés sodés avec les éthers-sels, présentent, avec

(1) J'ai cru devoir préférer à la formule de Baeyer et Villiger $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \rangle O \langle \begin{matrix} MgR \\ X \end{matrix}$, (*Ber.*, 1902, p. 1202), celle indiquée ci-dessus qui correspond au mode de scission des combinaisons magnésiennes, qui explique mieux leur résistance à l'action du sodium et qui permet, seule, d'interpréter les résultats rapportés dans cette note.

les dicétones-β $R - CO - CH^2 - R'$, les plus étroites affinités. C'est ainsi qu'elles fournissent ces dernières lorsqu'on les hydrate par l'intermédiaire de l'acide sulfurique et qu'elles subissent, sous l'action des alcalis, des dédoublements analogues à ceux qui caractérisent les dicétones-β ([1]). L'étude comparative des deux classes de substances méritait d'être poussée plus avant.

» Une des réactions les plus intéressantes qu'on connaisse des dicétones-β est la formation de pyrazols sous l'action des hydrazines. Nous montrons, dans la présente Note, que la même propriété se retrouve, et avec une netteté au moins égale, chez nos acétones acétyléniques, en sorte que la réaction constitue une nouvelle méthode de synthèse des pyrazols.

» Nous avons étudié quatre acétones, le benzoylœnanthylidène ou benzoylamylacétylène, l'acétylphénylacétylène, le benzoylphénylacétylène et le phénylanisylacétylène. En faisant réagir sur ces composés l'hydrazine ou la phénylhydrazine, nous avons chaque fois obtenu, avec des rendements presque quantitatifs, les pyrazols correspondants.

» La réaction se passe nécessairement en deux phases :

» 1° Il y a d'abord formation d'une hydrazone à fonction acétylénique. *Exemple :*

$$\underbrace{C^6H^5 - C \equiv C - CO - CH^3}_{\text{Acétylphénylacétylène.}} + \underbrace{AzH^2 - AzH^2}_{\text{Hydrazine.}} = H^2O + \underbrace{C^6H^5 - C \equiv C - C(=Az - AzH^2) - CH^3}_{\text{Hydrazone acétylénique.}}$$

» 2° Dans la seconde phase, l'hydrazone produite s'isomérise en donnant le pyrazol :

$$\underbrace{C^6H^5 - C \equiv C - C(=Az - AzH^2) - CH^3}_{\text{Hydrazone acétylénique.}} = \underbrace{\begin{array}{c} CH \overset{4\ \ 3}{=\!=} C - CH^3 \\ C^6H^5 - C_5 \quad {}_2 Az \\ \diagdown_1 \diagup \\ AzH \end{array}}_{\text{3-méthyl-5-phényl-pyrazol.}}$$

» Les composés suivants ont été ainsi obtenus. Ils ne sont pas dédoublables par l'acide chlorhydrique concentré, ce qui établit leur structure cyclique.

([1]) Ch. Moureu et R. Delange, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1259; t. CXXXIV, p. 45; t. CXXXI, p. 710; t. CXXXI, p. 800. — Nef, *Liebig's Annalen*, 1899.

» 3-*phényl-5-amylpyrazol* $AzH.AzC^3H(C^6H^5)(C^5H^{11})$. — Obtenu dans l'action de l'hydrazine (sulfate d'hydrazine + acétate de soude) en solution hydroalcoolique sur le benzoylœnanthylidène $C^5H^{11}-C\equiv C-CO-C^6H^5$, ce pyrazol cristallise dans l'éther de pétrole en petits prismes blancs, légers, fusibles à 76°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et les autres solvants organiques usuels.

» 3-*méthyl-5-phénylpyrazol* $AzH.AzC^3H(CH^3)(C^6H^5)$. — On prépare ce composé par l'action de l'hydrazine sur l'acétylphénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CO-CH^3$, en opérant comme dans le cas précédent. On purifie le produit en le précipitant de sa solution dans l'acide chlorhydrique par le carbonate de soude, et faisant cristalliser le précipité obtenu dans l'eau alcoolisée. Il se présente en longs cristaux filiformes, blancs, très légers, toujours agglomérés, et très difficiles à pulvériser; il est assez soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide, et aisément soluble dans les solvants organiques; il fond à 127°-127°,5. Il fixe immédiatement 2^{at} de brome en solution acétique. L'anhydride acétique le convertit en un dérivé fusible à 41°.

» Ces propriétés identifient notre corps avec celui qui a été préparé par Sjollema [1] dans l'action de l'hydrazine sur la benzoylacétone $C^6H^5-CO-CH^2-CO-CH^3$. La constitution du produit ayant cette dernière origine était douteuse, à cause de la non-symétrie de la benzoylacétone; elle se trouve maintenant établie par sa synthèse, en partant de l'acétylphénylacétylène, et ce composé ne peut être que le 3-méthyl-5-phénylpyrazol.

» 3.5-*diphénylpyrazol* $AzH-AzC^3H(C^6H^5)^2$. — Ce corps a été préparé en faisant réagir l'hydrazine (sulfate d'hydrazine + acétate de soude) en solution alcoolique sur le benzoylphénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CO-C^6H^5$. Il cristallise dans le benzène en aiguilles blanches, qui fondent à 199°-200° et se subliment vers 202°. Il est identique au produit obtenu par Knorr et Duden en traitant le dibenzoylméthane $C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5$ par l'hydrazine [2].

» 3-*phényl-5-méthoxyphénylpyrazol* $AzH.AzC^3H(C^6H^5)(C^6H^4-OCH^3)$. — L'acétone génératrice de ce pyrazol est le phénylanisylacétylène

$$C^6H^5-C\equiv C-CO-C^6H^4(OCH^3),$$

que nous avons préparé suivant les indications de MM. Stockhausen et Gattermann [3], en faisant réagir le chlorure de phénylpropiolyle $C^6H^5-C\equiv C-COCl$ sur l'anisol $C^6H^4OCH^3$ en présence du chlorure d'aluminium. Traité par l'hydrazine dans les mêmes conditions que les acétones précédentes, le phénylanisylacétylène fournit le pyrazol correspondant, qui cristallise dans l'alcool méthylique en fines aiguilles blanches et légères. Les cristaux fondent à 163° quand on plonge dans un bain porté à cette température un tube capillaire qui les contient; si l'on fait agir lentement la chaleur, on observe que la fusion n'est complète qu'à 170°.

» 1.3.5-*triphénylpyrazol* $Az(C^6H^5)-AzC^3H(C^6H^5)^2$. — On traite à chaud le benzoylphénylacétylène par la phénylhydrazine en solution alcoolique, et le dépôt

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCLXXIX, p. 248.
(2) *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVI, p. 115.
(3) *Ibid.*, t. XXV, p. 3537.

cristallin obtenu est purifié par cristallisation dans l'éther, où le produit est peu soluble à froid. Ce pyrazol se présente en bâtonnets légers, sensiblement incolores, fusibles à 139°,5. Le produit obtenu par Knorr et Laubmann en traitant le dibenzoylméthane par la phénylhydrazine fondait à 137°-138° (1).

» *En résumé*, les acétones acétyléniques $R - C \equiv C - CO - R'$, en réagissant sur les hydrazines, fournissent, comme les dicétones-β, des pyrazols. Ce nouveau mode de synthèse permettra de fixer, d'une manière certaine, la constitution des pyrazols préparés avec les dicétones-β non symétriques. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques produits d'addition de l'acide vinylacetique*. Note de M. R. LESPIEAU, présentée par M. Haller. (Extrait.)

« L'isomérie des acides crotonique et isocrotonique a été successivement interprétée de deux manières : on a primitivement admis que l'acide isocrotonique n'était autre que l'acide vinylacétique $CH^2 = CH - CH^2 - CO^2H$; puis on s'est rallié à l'opinion que c'était un stéréo-isomère de l'acide crotonique, répondant comme lui à la formule plane $CH^3 - CH = CH - CO^2H$.

» Toutefois, on pouvait regarder la question comme n'étant pas définitivement résolue, les arguments fournis en faveur de la seconde manière de voir ne présentant rien de décisif. En vue de contribuer à l'étude de ce problème, je me suis proposé d'obtenir les acides

$$CH^2Cl - CHCl - CH^2 - CO^2H \quad \text{et} \quad CH^2Br - CHBr - CH^2 - CO^2H.$$

» J'ai décrit précédemment (*Comptes rendus*, 1898, 1899 et 1900) comment j'avais obtenu l'acide 3.4-dichlorobutanoïque, puis établi sa constitution. Cet acide fond à 49°-50°, tandis qu'en fixant du chlore sur l'acide isocrotonique on obtient un corps fondant à 63° (Michael). Je suis arrivé aux composés bromés par un procédé analogue à celui qui m'avait donné les composés chlorés :

» En fixant l'acide prussique sur l'épibromhydrine, soit en 50 heures à 70° en tube scellé, soit en 15 jours à froid, on obtient le nitrile alcool $CH^2Br - CHOH - CH^2CAz$, bouillant à 149°-150° sous 12mm. Traité par le bromure phosphoreux, en solution chloroformique, le nitrile précédent fournit le composé $CH^2Br - CHBr - CH^2 - CAz$, bouillant à 124°-126° sous 8mm et dont la densité à 0° est égale à 2,02.

---

(1) *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXI, p. 1206.

» En désaccord avec un travail classique (*Traité de Beilstein,* 2e éd., p. 1468), j'ai rencontré le même nitrile parmi les produits résultant de la fixation du brome sur le cyanure d'allyle, ainsi que je l'indiquerai prochainement.

» La saponification du nitrile 3,4 dibromobutanoïque par l'acide bromhydrique fumant vers 110°, m'a conduit à l'acide $CH^2Br - CHBr - CH^2 - CO^2H$ fondant à 49°-50°, comme l'acide chloré correspondant. Cet acide, chauffé avec de l'eau, se lactonise facilement, ce qui s'accorde bien avec la position en γ de l'un des halogènes.

» M. Michael, en fixant du brome sur l'acide isocrotonique, est arrivé à un acide isomérique du précédent, fondant à 58°-59° et ne se lactonisant pas.

» J'avais d'abord essayé la saponification par un courant d'acide chlorhydrique du nitrile dibromé placé dans l'eau bouillante; il en était résulté un acide fondant encore à 49°-50°, mais son analyse et sa cryoscopie m'apprirent que c'était l'acide $CH^2Cl - CHBr - CH^2 - CO^2H$. L'interprétation de ce résultat est simple : l'acide dibromé donne, en présence d'eau, une lactone que l'acide chlorhydrique en excès ouvre à nouveau.

» La découverte d'un acide buténoïque $C^4H^6O^2$, distinct des acides crotoniques, a été réalisée il y quelques années à partir de l'acide β-oxyglutarique, mais les propriétés qu'on lui connaissait étaient si peu distinctes de celles de l'acide isocrotonique que M. Fichter, dans un Mémoire (*D. ch. G.,* t. XXXII, p. 2799), admettait comme possible l'identité des deux composés.

» Récemment (*D. ch. G.,* t. XXXV, p. 938), il a exclu cette possibilité en s'appuyant sur ce fait que le nouvel acide, fixant 2at de brome, devient un acide dibromobutanoïque fondant à 49°-50° et susceptible de donner facilement un lactone, propriétés n'appartenant pas aux produits d'addition du brome aux acides crotoniques.

» On voit que le travail de M. Fichter et le mien se prêtent sur ce point un mutuel appui. Nos deux acides dibromés présentant le même point de fusion, la même tendance à se lactoniser, sont identiques; la constitution de celui que j'ai obtenu n'est point douteuse, étant donnés son mode de préparation et sa transformation en acide crotonique lorsqu'on le traite par l'acide iodhydrique, puis par l'amalgame de sodium; c'est bien l'acide $CH^2BrCHBr - CH^2 - CO^2H$; l'acide $C^4H^6O^2$, qui le donne en fixant 2at de brome, est donc l'acide vinylacétique $CH^2 = CH - CH^2CO^2H$ et, comme il diffère de l'acide isocrotonique, ce dernier ne saurait être représenté par cette même formule. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation électrolytique : 1° du manganèse d'avec le fer; 2° de l'aluminium d'avec le fer ou le nickel; 3° du zinc d'avec le fer.* Note de MM. HOLLARD et BERTIAUX, présentée par M. Arm. Gautier.

« 1° *Séparation du fer et du manganèse.* — La séparation du manganèse d'avec le fer, qui est si difficile par l'analyse gravimétrique, paraît très

simple, au contraire, par voie électrolytique. Il semble, en effet, qu'on puisse aisément précipiter à la fois le manganèse à l'état de peroxyde sur l'anode et le fer sur la cathode. En réalité le peroxyde de manganèse entraîne avec lui à l'anode une partie du fer dans un état d'oxydation probablement très élevé.

» Nous avons réussi à éviter cet entraînement du fer et à rendre la séparation électrolytique aussi simple que rigoureuse par l'addition d'*acide sulfureux* à la solution de fer et de manganèse. Cette solution, qui contient les métaux à l'état de sulfates, contient en outre du citrate d'ammoniaque, du sulfate d'ammoniaque et un léger excès d'ammoniaque ([1]).

» L'action réductrice de l'acide sulfureux agit d'une part pour retarder la formation du peroxyde de manganèse à l'anode et d'autre part pour accélérer la précipitation du fer sur la cathode; en effet, l'équivalent électrochimique du fer dans les sels ferreux est supérieur à celui qu'il possède dans les sels ferriques et, de plus, en l'absence de ce dernier, le dépôt cathodique ne tend plus à se redissoudre dans le bain.

» On dépose le fer sur une cathode à grande surface (toile de platine); l'anode correspondante présente au contraire peu de surface (spirale de platine) (voir leurs descriptions : *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, 1903, p. 162). L'électrolyse se fait à la température de 48° avec un courant de 1^{amp}, le volume de la solution ayant été porté à 300^{cm^3}.

» Avec une proportion convenable d'acide sulfureux, le fer se dépose complètement sur la cathode avant l'arrivée du peroxyde de manganèse à l'anode. On le dissout dans de l'acide sulfurique au $\frac{1}{5}$ qu'on fait bouillir, on laisse refroidir dans un courant de CO^2 et on dose au permanganate.

» Pour précipiter le manganèse, on électrolyse le bain débarrassé de fer avec une anode à grande surface (toile de platine) et une cathode à petite surface (la spirale même qui a servi d'anode à l'électrolyse du fer et qui a pu commencer à se recouvrir de peroxyde de manganèse). La température du bain doit être de 90°-95° pendant le cours de l'électrolyse et le courant de 1^{amp}. L'excès de SO^2 ne tarde pas à être oxydé grâce à l'apport de l'oxygène anodique et le manganèse apparaît alors sous forme de peroxyde. Au bout de quelques heures, le manganèse est complètement déposé. On retire alors l'anode en interrompant le courant après avoir rendu le bain légèrement ammoniacal. On ne peut pas peser l'anode, car, d'une part, à la dessiccation, son poids varierait constamment, d'autre part, le peroxyde de manganèse n'adhérant pas forte-

---

([1]) La solution des sulfates de fer et de manganèse qui peut contenir quelques gouttes de SO^4H^2 libre est additionnée de 5^g d'acide citrique, de 25^{cm^3} à 50^{cm^3} (suivant la quantité de fer) d'une solution saturée de SO^2, de 25^{cm^3} d'ammoniaque à 22° B.; on revient à la neutralité par addition de SO^4H^2. Enfin on alcalinise avec quelques centimètres cubes d'ammoniaque.

ment à la toile de platine, une partie du manganèse peut tomber au fond du verre, surtout si la quantité de manganèse à séparer est importante; enfin, nous avons constaté que le peroxyde de manganèse anodique contient des superoxydes (¹). Aussi nous dosons le peroxyde de manganèse volumétriquement après avoir fait passer les superoxydes à l'état de MnO^2. Ces superoxydes disparaissent par le simple séjour d'une demi-heure environ du peroxyde de manganèse dans le bain, après qu'on a supprimé le courant et retiré la cathode. Avant d'enlever le courant, il faut avoir bien soin de s'assurer que le bain contient encore un excès d'ammoniaque, sinon, il convient d'ajouter l'ammoniaque nécessaire.

» Le dosage volumétrique de MnO^2 s'effectue de la façon suivante : on introduit la toile recouverte de MnO^2 et lavée à l'eau bouillante dans une éprouvette aussi étroite que possible (et bouchée à l'émeri). On filtre le MnO^2 tombé au fond du verre sur de l'amiante (préalablement calciné et lavé avec HCl étendu). On lave MnO^2, puis on l'introduit avec son amiante dans l'éprouvette. On verse alors dans le même récipient 50^{cm^3} de HCl ($d = 1.035$), 5^{cm^3} de IK à 60 pour 100 et de l'eau jusqu'à ce que la toile soit recouverte; enfin on verse 5^{cm^3} de CS^2, on bouche l'éprouvette, on l'agite et on laisse reposer 30 minutes. Le chlore dégagé par MnO^2 libère l'iode qui se dissout dans CS^2; on le titre à l'hyposulfite. Ce réactif est ajouté jusqu'à ce que le sulfure de carbone ne soit plus coloré en rose. La dissolution de l'iode dans CS^2 est indispensable pour que la réaction soit complète.

» 2° *Séparation du fer et de l'aluminium.* — L'emploi de SO^2 nous a été d'un grand secours pour la séparation électrolytique du fer d'avec l'aluminium. Les métaux, à l'état de sulfates, additionnés de citrate d'ammoniaque et de SO^2, sont électrolysés dans les mêmes conditions que pour la séparation du fer d'avec le manganèse. SO^2 a pour effet d'empêcher : d'une part, la précipitation, au cours de l'électrolyse, de l'alumine, qui pourrait entraîner du fer, d'autre part, la précipitation du fer à l'état de sels basiques au cours de l'électrolyse.

» 3° *Séparation du fer et du zinc.* — L'emploi de SO^2 nous a encore permis de séparer le zinc d'avec le fer en faisant passer ce métal à l'état de ferrocyanure de potassium. A cet effet, dans la solution de fer et zinc, à l'état de sulfates, additionnée de SO^2 (25^{cm^3} à 50^{cm^3} suivant la quantité de fer) et rendue presque neutre par addition de soude, on introduit 15^{cm^3} de cyanure de potassium à 20 pour 100, puis 50^{cm^3} de soude à 15° B. On étend à 300^{cm^3}, on électrolyse à froid avec un courant de 0,3 ampère. Le zinc se dépose alors seul (²). »

(¹) Comparez : A. HOLLARD; *Sur l'existence des superoxydes électrolytiques de plomb, de nickel et de bismuth* (*Comptes rendus*, 26 janvier 1903).

(²) A la vérité, il se dépose avec le zinc 2^{mg} à 3^{mg} de fer dosable au permanganate.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la réaction au violet de méthyle sulfureux.* Note de M. H. Causse, présentée par M. Arm. Gautier. (Extrait.)

« Dans un système formé par une eau tenant en dissolution de l'oxygène, du leucochlorhydrate du violet de méthyle sulfureux (chlorhydrate de pararosaniline hexaméthylée) et de l'acide sulfureux, l'oxygène est d'abord absorbé par le leucosel qui passe à l'état de violet; à son tour, ce dernier est réduit par l'acide sulfureux, qui est changé en acide sulfurique, et ces réactions se poursuivent ainsi jusqu'à la disparition de l'oxygène dissous.

» D'où il résulte que la régénération de la couleur est accompagnée, d'une part, de l'absorption de l'oxygène dissous; d'autre part, de la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

» Les recherches que j'ai faites ont pour but d'établir la relation qui existe entre les indications fournies par le réactif et la pureté des eaux.

» Les essais énumérés dans le Tableau suivant ont été effectués dans des conditions semblables; 250^{cm^3} d'eau étaient additionnés de 2^{cm^3} de réactif; après 15 à 20 minutes de contact, l'acide sulfureux était dosé. Les nombres inscrits dans la deuxième colonne représentent les différences entre 17^{cm^3}, volume d'iode $\frac{n}{10}$ correspondant à 2^{cm^3} de réactif, et celui qui était donné par le dosage.

Eaux analysées.	Iode $\frac{n}{10}$ absorbé.	Colorations obtenues.
	cm³	
1. Eau distillée	0,0	nulle.
2. Eau distillée + $2^{cm^3},5$ CO^3Na^2 $\frac{n}{10}$	2,2	violet pourpre.
3. » + 5^{cm^3} CO^3Na^2 $\frac{n}{10}$	2,3	id.
4. » agitée avec CO^3Ca et filtrée	2,1	violet.
5. Eau de la Compagnie	2,6	id.
6. Eau de la Compagnie + $2^{cm^3},5$ ou $5^{cm^3},0$ CO^3Na^2 $\frac{n}{10}$	2,5	violet pourpre.
7. » + 1^{cm^3} SO^4H^2/n	0,0	nulle.
8. Eau de la Compagnie après ébullition, départ de l'oxygène et précipitation de CO^3Ca	0,0	nulle.

» L'examen des chiffres inscrits dans la deuxième colonne montre que la proportion d'acide sulfureux est restée invariable pour les eaux nos 1, 7, 8; comme la couleur primitive n'a point été régénérée, il n'y a pas eu absorption d'oxygène, d'où il résulte que la présence d'une petite quantité d'un carbonate alcalin ou alcalino-terreux communique à l'eau des pro-

priétés actives; non seulement l'acide sulfureux est converti en acide sulfurique, mais aussi la couleur est régénérée, ainsi qu'il résulte de l'examen de la troisième colonne.

» La proportion de carbonate nécessaire pour la recoloration du violet doit être suffisante pour convertir le bisulfite du réactif en sulfite neutre, autrement l'oxygène n'est point fixé, la couleur régénérée, et l'acide sulfureux converti en acide sulfurique.

» Il reste à établir les rapports qui existent entre ces données expérimentales et le fait que les eaux pures des produits de la putréfaction recolorent le violet.

» Les deux facteurs principaux de la régénération de la couleur sont le carbonate calcaire et l'oxygène, mais ce dernier n'agit qu'en présence du premier; donc toute cause de nature à diminuer la proportion du carbonate aura pour conséquence de rendre l'eau inactive.

» Les diverses matières apportées par la contamination peuvent être rangées autour de trois types principaux : les corps gras, les hydrates de carbone, les matières albuminoïdes. Par hydrolyse simple ou hydrolyse suivie de fermentation, les uns et les autres aboutissent à des acides gras qui décomposent les carbonates terreux de l'eau et provoquent indirectement l'inertie de l'eau au réactif.

» La présence des acides gras et leur proportion étant intimement liée à la pureté organique de l'eau, on s'explique les relations qui existent entre la contamination et les indications fournies par le violet sulfureux [1]. Ces faits s'observent le mieux avec les eaux dont le degré hydrotimétrique est peu élevé, 15° environ. »

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Sur la mesure des échanges respiratoires en milieu aquatique.* Note de MM. **J.-P. Bounhiol** et **A. Foix**, présentée par M. Edmond Perrier.

« Pour l'étude méthodique des échanges respiratoires en milieu aquatique, si importants au point de vue biologique, tous les procédés basés sur l'observation des animaux en atmosphère liquide confinée doivent être repoussés pour les mêmes raisons qui les ont fait repousser depuis longtemps dans l'étude respiratoire des animaux aériens.

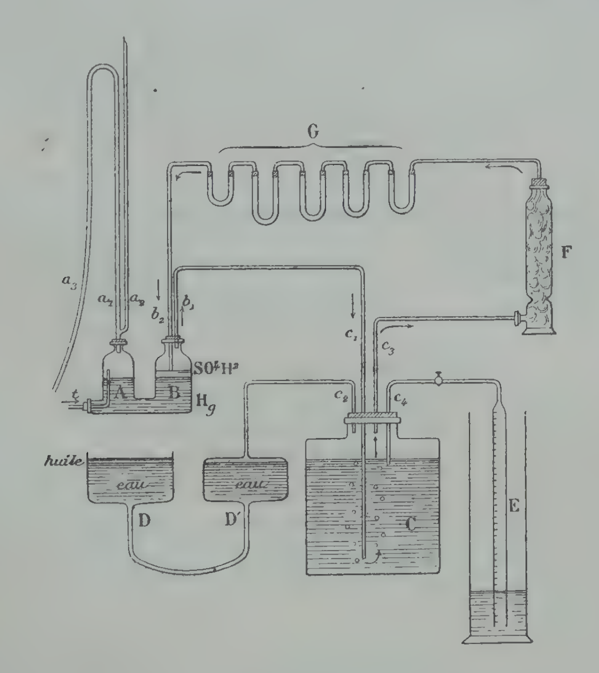
(1) *Comptes rendus*, 1902.

» Il faut, de toute nécessité, restituer à l'eau l'oxygène au fur et à mesure de sa consommation et lui enlever l'anhydride carbonique au fur et à mesure de sa production dans l'acte respiratoire.

» L'un de nous a déjà essayé de réaliser cette double condition par le passage, à une vitesse convenable, d'un courant continu d'air ordinaire à travers l'eau où respiraient les animaux étudiés ([1]). Mais dans ces conditions les résultats obtenus n'ont pu être suffisamment complets.

» Nous avons, dès lors, essayé de faire circuler régulièrement, et d'une manière indéfinie, une masse connue d'air dans un circuit fermé sur le trajet duquel le récipient à expériences serait interposé et où les pertes en oxygène seraient automatiquement réparées, comme l'avaient déjà fait Jolyet et Regnard, mais avec un dispositif plus sensible et plus simple :

» Un récipient C, de dimensions appropriées, est rempli d'un volume d'eau connu. Son ouverture est fermée par une broche de liège soigneusement lutée et paraffinée



sur ses deux faces. Elle est traversée par un thermomètre et par quatre tubes c_1, c_2, c_3, c_4. Le premier, c_1, amène l'air mis en mouvement par la pompe AB ; le deuxième, c_2, aboutit à un régulateur de pression DD′. (On peut donner à la section des vases D, D,

([1]) *Comptes rendus*, 3 juin 1901, et *Annales des Sciences naturelles : Zoologie*, 8e série, t. XVI.

une valeur telle que le volume d'air refoulé détermine entre les niveaux de l'eau en D et D' une différence de hauteur aussi petite que l'on veut.) Le troisième tube, c_3, conduit l'air, à sa sortie du récipient, dans une éprouvette desséchante F, puis dans une série de tubes tarés contenant respectivement de la ponce imbibée d'une solution concentrée de potasse, des cristaux de baryte humide, de la ponce sulfurique, du chlorure de calcium ou de la potasse fondue. Le circuit se referme en b_2 dans le corps de pompe. Le quatrième tube, c_4, légèrement effilé à son extrémité, plonge de 1^{mm} ou 2^{mm} dans l'eau du récipient et est en relation avec un tube gradué en dixièmes de centimètre cube, plongeant dans l'eau d'une éprouvette à pied. Le tube gradué et le tube de communication sont exactement remplis d'oxygène pur obtenu par la décomposition du chlorate de potasse pur.

» Pour mettre l'air en mouvement dans ce circuit, nous avons utilisé une pompe aspirante et foulante à mercure AB, sans soupape et sans joints, et actionnée par un simple écoulement d'eau à travers un siphon intermittent.

» Pour éviter le désamorçage spontané, avec écoulement continu dans le cas de débit très faible par le tube t, le tube de descente a_3 doit avoir un diamètre plus faible que le tube d'ascension. Le temps mis par l'eau pour remplir la branche ascendante, temps qu'on peut faire varier à volonté, représente la durée de l'abaissement du mercure en A et de son ascension en B, c'est-à-dire la durée du refoulement. Le temps pendant lequel l'écoulement se fait par le tube a_3 est celui pendant lequel l'oscillation inverse se produit, c'est-à-dire la durée de l'aspiration en B. Ce temps peut être aussi modifié dans de grandes limites.

» Dans le flacon B, le tube de refoulement b_1 dépasse le bouchon de quelques millimètres; le tube d'aspiration, au contraire, est tangent à la surface de l'acide sulfurique dans la position d'équilibre du système. De cette manière, la circulation de l'air se fait toujours dans le même sens et les colonnes liquides alternativement soulevées en b_2 pendant le refoulement, en c_1 pendant l'aspiration, fonctionnent comme des soupapes parfaites.

» Les barboteurs à liquides ont été évités sur tout le circuit pour permettre à la masse totale d'air qui s'y trouve enfermée de se mettre facilement et rapidement en équilibre de pression dès qu'on arrête le jeu de la pompe.

» Quand des animaux respirent en C, l'anhydride carbonique qu'ils produisent est entraîné et retenu dans les tubes absorbants qu'il suffit de peser. L'oxygène, au fur et à mesure de sa disparition dans l'eau, se redissout aux dépens de l'air qui passe, dont la pression tend par conséquent à diminuer. L'arrivée, par petites bulles très espacées, de l'oxygène en c_4 ramène incessamment l'air intérieur à la fois à sa pression et à sa composition primitives.

» En ajoutant de l'eau de temps en temps dans l'éprouvette à pied, on ramène la pression intérieure à la pression atmosphérique extérieure et une simple lecture, suivie d'une correction de température et de pression, s'il y a lieu, suffit pour donner, à chaque instant, la quantité d'oxygène consommée. La lecture doit être faite, après interruption de l'eau en t et équilibre de tout le système.

» Le volume total de l'air du circuit étant préalablement mesuré, on fait une analyse des gaz de l'eau au moyen de la pompe à mercure, avant et après une expérience dont la durée peut être aussi grande que l'on veut, ainsi qu'une analyse de l'atmo-

sphère intérieure par l'excellent appareil de Bonnier et Mangin ou par tout autre procédé, après l'expérience.

» Nous ajouterons que ces deux dernières opérations peuvent être supprimées facilement dans une même série d'expériences. Par la vitesse d'écoulement de l'eau en t, la hauteur et les diamètres du siphon, la section des flacons A et B, il est possible, en effet, après quelques tâtonnements, de réaliser une série de réglages très sensibles et très précis correspondant à tous les régimes possibles et, en particulier, dans chaque cas respiratoire, au régime caractérisé par la constance de la composition des gaz de l'eau et de l'air du circuit. »

ANATOMIE ANIMALE. — *Les glandes mandibulaires des larves de Lépidoptères.* Note de M. L. **Bordas**, présentée par M. Edmond Perrier.

« Un certain nombre de larves de Lépidoptères (*Cossus, Acherontia, Pieris, Stauropus,* etc.) possèdent une paire de glandes tubuleuses, à surface externe a peu près lisse et régulière, et pourvues parfois d'un réservoir collecteur bien développé (*Cossus ligniperda*) [1]. Ces organes sont situés dans la région thoracique antérieure, de chaque côté de l'œsophage, et vont déboucher à la face interne de la base des mandibules. La nature de leurs fonctions n'est pas encore nettement élucidée. Ce sont peut-être des organes défensifs, et l'odeur forte et pénétrante que dégage leur produit de sécrétion (spécialement chez la larve du *Cossus*) sert, sans doute, à protéger l'animal en éloignant ses ennemis.

» Nous allons décrire ici les glandes mandibulaires des larves d'*Acherontia atropos* L., de *Pieris brassicœ* L. et de *Stauropus fagi* L.

» Les *glandes mandibulaires* sont très développées chez la larve d'*Acherontia* et sont constituées par deux tubes blanchâtres, de 15^{mm} à 20^{mm} de longueur, irréguliers et à parois légèrement boursouflées. L'extrémité postérieure de la glande se termine en cœcum arrondi. Ce dernier est situé à l'extrémité dorsale antérieure de l'intestin moyen. L'organe se dirige en avant, contourne l'œsophage, décrit quelques sinuosités et va finalement s'unir à l'apodème du muscle adducteur de la mandibule. Cet apodème présente un canal aplati qui n'est que la continuation du canal excréteur, très court, de la glande. Ses parois chitineuses font directement suite à l'intima de l'organe et servent de point d'attache, de part et d'autre, à de nombreux faisceaux musculaires. La glande débouche, à la partie inféro-interne de la mandibule, par un orifice ovale limité par deux lèvres cornées.

---

(1) Les glandes mandibulaires du *Cossus ligniperda* ont été décrites successivement par Lyonet, Meckel et surtout par Henseval (1897). Ce dernier zoologiste a également étudié la nature du produit de sécrétion de ces organes.

» La surface externe de la glande est irrégulière, boursouflée, mamelonnée et d'apparence verruqueuse. Son lumen central est, de même, irrégulier, étoilé (à 3 branches) et limité par une intima portant, à sa surface, de petites épines chitineuses.

» Les glandes mandibulaires des larves de *Pieris brassicæ* sont également cylindriques et à parois externes à peu près lisses. Elles sont dépourvues de réservoir collecteur, comme celles d'*Acherontia,* et d'épines chitineuses internes. Leur partie terminale porte un petit renflement en forme de bourrelet granuleux, situé un peu en avant de l'apodème du muscle adducteur de la mandibule.

» Les glandes du *Stauropus fagi* diffèrent des précédentes par leur structure, leur forme et leur mode d'embouchure. Elles sont situées à la base et du côté externe de la mandibule, et mesurent à peine de $1^{mm},5$ à 2^{mm} suivant leur plus grand diamètre. Leur couleur est blanchâtre et leur forme ovoïde. A la face dorsale existe un léger sillon longitudinal, donnant parfois à l'organe une apparence bilobée. Un canal excréteur, court et cylindrique, part de l'extrémité antérieure de chaque organe et s'engage dans l'axe d'un stylet bisegmenté, implanté à la base de la mandibule, sur le côté externe de la tête. Ces glandes, piriformes, bien qu'appartenant au segment mandibulaire, n'occupent pas la même position que les précédentes.

» Des sections, perpendiculaires à l'axe, faites dans la région médiane du canal glandulaire de la larve d'*Acherontia,* présentent des sinuosités externes, correspondant aux bourrelets latéraux déjà signalés. Ces sinuosités sont séparées par d'étroits sillons qui pénètrent jusqu'au quart ou même au tiers du diamètre du tube.

» Extérieurement, la glande est entourée par une très mince membrane péritonéale (*propria*), dont on distingue, de distance en distance, de petits noyaux aplatis et allongés. Cette membrane, bien qu'adhérant étroitement à la couche épithéliade sous-jacente, peut néanmoins s'en détacher parfois, comme on le voit sur certaines coupes.

» Vient ensuite l'assise glandulaire, formée par des cellules irrégulièrement polygonales, à contours peu apparents. Le cytoplasme comprend trois zones à structure différente : l'externe est compacte et finement granuleuse, la moyenne est fibrillaire, à striations radiales et l'interne est hyaline et se confond progressivement avec l'intima. Le noyau, irrégulier, légèrement ramifié ou portant latéralement des tubercules arrondis, est situé dans la zone moyenne.

» La cuticule ou *intima* chitineuse est compacte, blanchâtre et sans striations concentriques apparentes. Les striations radiales y font également défaut. Cette membrane porte, sur sa face interne, de nombreuses épines chitineuses, minces, coniques, rappelant assez bien la forme de celles que l'on rencontre dans les trachées de certaines Araignées. Enfin, le lumen central est irrégulier, allongé, triangulaire ou étoilé.

» Chez les larves de *Pieris,* ce même lumen est lisse, ovale, parfois irrégulier, mais toujours dépourvu d'épines chitineuses.

» La partie antérieure de la glande d'*Acherontia* présente à peu près la même structure que la région moyenne. Quant à la partie terminale, elle comprend, du côté interne, une gaine chitineuse aplatie, continuation de l'intima de la glande, forman l'apodème sur les parois duquel viennent s'insérer de nombreux faisceaux musculaires Sur la face externe de cette gaine, on trouve, çà et là, de petits noyaux aplatis, qui disparaissent peu à peu à mesure qu'on s'approche de la base de la mandibule.

» La glande sacciforme de *Stauropus* a une structure bien différente. Elle est pour-

vue de cellules cylindriques ou rectangulaires, à noyaux allongés et sinueux, portant parfois latéralement de petits bourrelets. »

ZOOLOGIE. — *Sur un Diptère* (Degeeria funebris *Mg*) *parasite de l'Altise de la vigne* (Haltica ampelophaga *Guer*). Note de MM. C. **Vaney** et A. **Conte**, présentée par M. Alfred Giard.

« L'Altise est un des ennemis les plus redoutables pour les vignobles des régions méridionales. Son aire d'extension géographique tend à se développer de plus en plus vers le nord. Au mois d'avril dernier nous avons reçu de Saint-Julien-en-Jarez, près Saint-Chamond (Loire), un lot de ces animaux pour lesquels on nous demandait des moyens de destruction. Nous fûmes surpris de voir, tant dans le flacon qui contenait l'envoi que dans le bocal où nous conservâmes ces insectes, de petites pupes brun rougeâtre dont le nombre s'accrut rapidement.

» Frappés de ce fait, nous ouvrîmes sous la loupe quelques Altises et dans la plupart d'entre elles nous trouvâmes une grosse larve apode, blanc jaunâtre, très mobile, rappelant par tous ses caractères une larve de Tachinaire.

» Cette larve est placée dans la région antérieure de l'abdomen, au milieu du tissu adipeux dont elle se nourrit. Les plus grandes, à un stade proche de la pupation, ont une longueur de 4^{mm} sur $1^{mm},7$ de largeur. Les plus petites avaient $0^{mm},5$ seulement de long. Le corps est de forme ovalaire, brusquement rétréci vers le segment céphalique. Le segment céphalique porte une paire d'organes antenniformes et des pièces buccales. Celles-ci sont de forme variable suivant l'âge de la larve. Chez les larves de $0^{mm},5$, elles consistent en un puissant stylet, très acéré, légèrement recourbé et soutenu postérieurement par deux arcs chitineux épais. Cette pièce tombe au moment d'une mue et est remplacée par deux mâchoires en forme de crochets soutenues postérieurement par des arcs chitineux. Tous les segments du corps portent des rangées transversales de très petites épines.

» L'œsophage est transparent et pourvu d'une valvule œsophagienne. L'intestin très contourné sur lui-même est formé de grosses cellules à contenu d'un beau jaune d'or. Les tubes de Malpighi offrent deux régions : l'une colorée en vert et l'autre en gris clair. Le tissu adipeux comprend deux bandes longitudinales lobées. L'appareil respiratoire se compose de deux troncs trachéens longitudinaux, donnant des ramifications et se terminant chacun à l'extrémité postérieure du corps par cinq digitations dans deux stigmates adjacents. Les deux terminaisons sont enveloppées par un cadre commun chitineux étranglé dans sa partie médiane. Dans la région antérieure, on trouve de chaque côté du corps un stigmate où se termine également par cinq digitations un tronc trachéen transversal dont les ramifications sont probablement en continuité avec celles des troncs postérieurs.

» Une Altise ne renferme ordinairement qu'une larve; dans un seul cas nous en avons trouvé deux, à des stades d'ailleurs très différents.

» La sortie du parasite se fait, soit à l'état de larve, soit à l'état de pupe; elle s'effectue par l'éclatement de l'abdomen sur les côtés.

» L'Altise vit presque jusqu'à ce moment. Les pupes sont de forme ovale, légèrement renflées vers la région des stigmates postérieurs. Leur longueur est de $3^{mm},5$ sur $2^{mm},1$ de large. Leur coloration d'abord rougeâtre brunit de plus en plus avec l'âge. La durée de la nymphose varie avec la température; elle a été de 8 jours à une température de 35°C., et de 3 semaines à la température du laboratoire. L'enveloppe pupale s'ouvre suivant le mode habituel des pupes de Muscides.

» L'imago a été déterminé par M. P. Stein de Genthin. Ce savant spécialiste le rapporte à *Degeeria funebris* Mg. = *Hypostena medorina* Schin. = *Degeeria pulchella* Mg. ap. Rond.

» Mais nos exemplaires sont de plus petite taille que ceux précédemment décrits; cela résulte probablement de leur adaptation. Leur longueur est de 4^{mm}.

» On connaît actuellement deux ennemis de l'Altise : la Punaise bleue (*Zicrona cærulea* Linn) et le *Perilitus brevicollis* Haliday, Hyménoptère signalé en Algérie par Kunckel d'Herculais et Langlois, et dont la larve a été trouvée dans le corps de la larve de l'Altise.

» *Degeeria funebris* en tant que parasite de l'Altise acquiert une importance considérable de ce fait que d'une part sa présence occasionne une castration parasitaire totale de l'hôte suivie de mort et que, d'autre part, la proportion d'individus parasités que nous avons eus est énorme puisqu'elle atteint 35 pour 100. Cette proportion pourra être accrue lorsque, mieux connue, on pourra faciliter à cette mouche ses conditions de développement.

» L'Altise est un ravageur redoutable contre lequel on se défend difficilement ; *Degeeria funebris* est donc appelé à devenir un des auxiliaires les plus précieux du viticulteur. L'étude de son cycle évolutif et des conditions de son développement nous permettront bientôt, sans doute, de préciser tout le parti qu'on peut en tirer. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la brunissure de la Vigne*. Note de MM. **L. Ravaz** et **L. Sicard**, présentée par M. Prillieux.

« L'un de nous a établi récemment [1] que la *brunissure* est la conséquence d'une fructification exagérée. Pour les souches saines, en effet, le

[1] L. Ravaz, *Progrès agricole et viticole*, octobre 1902.

rapport du poids des raisins à celui des sarments varie de 0 à 3; il s'élève jusqu'à 11 pour les vignes atteintes de la brunissure. Comment des grappes en excès peuvent-elles créer un tel état morbide? C'est ce que nous avons recherché dans cette étude.

» A cet effet, nous avons soumis à l'analyse chimique des souches saines et des souches malades; les unes et les autres de la même variété, du même âge et cultivées côte à côte dans le même terrain.

» Voici les résultats de nos dosages :

Tableau I. — *Composition centésimale des organes de la vigne.*

		A l'état sec.			A l'état frais.
		Feuilles.	Sarments.	Racines.	Raisins.
Azote (Az).	Souche saine ..	1,76	0,68	1,03	0,26
	Souche brunie.	1,96	0,61	0,51	0,25
Acide phosphorique (P^2O^5).	Souche saine ..	0,32	0,27	0,32	0,08
	Souche brunie.	0,30	0,15	0,25	0,07
Potasse (K^2O).	Souche saine ..	0,33	0,56	0,27	0,28
	Souche brunie.	0,15	0,28	0,18	0,18
Chaux (CaO).	Souche saine ..	4,50	1,12	1,12	0,07
	Souche brunie.	4,98	1,18	1,50	0,09
Magnésie (MgO).	Souche saine ..	1,35	0,37	0,25	0,04
	Souche brunie.	1,42	0,41	0,26	0,04
Fer (Fe).	Souche saine ..	0,042	0,020	0,056	0,009
	Souche brunie.	0,040	0,020	0,056	0,007

	Moût des raisins	
	Souche saine.	Souche brunie.
Acidité totale par litre.......	8g,28	7g,89
Sucre par litre..............	246g,10	91g,40

» I. L'examen de ce Tableau montre l'influence considérable de la maladie, à la fois sur la composition chimique des tissus et sur la qualité du fruit.

» D'une manière générale, tous les tissus des vignes atteintes de la brunissure sont appauvris. L'azote, l'acide phosphorique, la potasse s'y trouvent en bien moindre proportion, exception faite pour l'azote dans les feuilles où la quantité de cet élément est plus élevée. Le déficit, pour l'ensemble de la souche, est de 45 pour 100 pour la potasse, de 23 pour 100 pour l'acide phosphorique, de 11 pour 100 pour l'azote.

» Par contre, dans tous les organes des vignes malades, la chaux et la magnésie sont en plus grande quantité.

» D'autre part, l'examen microscopique révèle des particularités intéressantes. En hiver, les racines et les tiges des plants atteints ont leurs cellules dépourvues de matières de réserve, l'amidon fait totalement défaut, le protoplasma est peu abondant, le noyau est plus petit et se colore difficilement par ses réactifs habituels.

» II. En se basant sur les chiffres analytiques du Tableau précédent et sur les poids respectifs des divers organes de la vigne, si l'on calcule les gains et les pertes en azote, acide phosphorique, potasse, etc., de la plante malade, mais dont la fructification serait normale, on obtient les résultats indiqués dans la partie A du Tableau ci-après. En B sont inscrites les quantités des mêmes substances renfermées dans les grappes en excédent.

	A.					B.
	Feuilles.	Sarments.	Racines.	Grappes.	Total.	Dans les grappes en excédent.
	g	g	g	g	g	g
Azote	+0,61	−0,24	−2,28	−0,04	−1,95	6,43
Acide phosphorique	−0,06	−0,22	−0,40	0,00	−0,68	1,90
Potasse	−0,54	−0,98	−0,25	−0,72	−2,49	4,57
Chaux	+1,45	+0,21	+1,06	+0,13	+2,85	2,29
Magnésie	+0,19	+0,14	+0,03	0,00	+0,36	1,01
Fer	−0,006	0,00	0,00	−0,014	−0,020	0,18

» En examinant les chiffres de ce deuxième Tableau, on constate que les grappes en excès contiennent non seulement tout l'azote, l'acide phosphorique, la potasse qui font défaut dans les divers organes, mais, en outre, un excédent considérable qui n'a pu être emprunté qu'au sol.

» Ainsi, les grappes en excès, pour se développer et mûrir, drainent à la manière des parasites les principes fertilisants et les matières hydrocarbonées des plantes qui les portent.

» Leur action est d'autant plus manifeste qu'elles sont plus nombreuses. L'épuisement des tissus qu'elles provoquent se traduit constamment par un affaiblissement très marqué et même quelquefois par la mort de la plante; et il est probable que, pour les arbres fruitiers comme pour la Vigne, il doit être la cause première de beaucoup de cas de dépérissement. »

BOTANIQUE. — *Sur la naissance d'un rameau latéral inséré sur l'axe hypocotylé après le sectionnement de l'embryon.* Note de M. **P. Ledoux**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Dans une récente Communication à l'Académie (1) j'ai montré que si l'on sectionne, avant le semis, l'embryon du *Cicer arietinum*, les rameaux cotylédonaires nés après la section se distinguent des rameaux cotylédo-

(1) *Comptes rendus*, 9 mars 1903.

naires très rares des témoins, par une régression d'ordre morphologique et d'ordre anatomique. Toutes les expériences que j'ai effectuées chez les Légumineuses ont corroboré cette conclusion.

» En particulier, l'une de celles que j'ai faites sur le *Pisum sativum* me paraît devoir être brièvement analysée.

» Avant le semis, j'ai enlevé un cotylédon et sectionné transversalement la gemmule au-dessus de son insertion sur les cotylédons. La gemmule ne s'est pas régénérée. Elle a été remplacée par un rameau latéral (que j'appellerai rameau B), *né sur l'axe hypocotylé* et d'origine endogène. A 8^{mm} de sa base, ce rameau B portait une feuille sessile et engainante de 4^{mm} de longueur, légèrement échancrée au sommet par suite de l'avortement d'un lobe médian. Par l'absence de pétiole, par sa structure indifférenciée, cette première feuille écailleuse est comparable à une feuille séminale de la même plante.

» A l'aisselle de cette première feuille, il s'était développé un rameau A, plus développé que le rameau B sur lequel il était inséré. Cette circonstance est due à ce que le cylindre central s'est, à ce niveau, simplement divisé en deux parties inégales, dont la plus forte alimentait le rameau A. Ce mode de division du cylindre central présente une grande analogie avec celui qu'on constate au nœud cotylédonaire de certaines plantes dont la gemmule normalement ne se développe pas, comme le *Lotus purpureus* par exemple. Chez cette dernière plante, il existe généralement huit rameaux basilaires qu'on pourrait, après un examen superficiel, prendre pour des rameaux cotylédonaires. Or, dans tous ces rameaux, les faisceaux libéroligneux sont indépendants des faisceaux qui alimentent les cotylédons. En particulier, ils ne sont pas entraînés derrière les faisceaux se rendant aux cotylédons; et même, les deux rameaux les plus importants, nés les premiers, sont placés en croix avec les cotylédons. Ces rameaux ne sont donc pas des rameaux cotylédonaires. D'ailleurs, le cylindre central, à ce niveau, se fragmente progressivement en huit parties, dont chacune alimente un des rameaux. L'analogie est donc frappante avec le phénomène de division du cylindre central que j'ai constaté dans le rameau latéral né sur l'axe hypocotylé du *Pisum sativum*.

» La deuxième feuille de ce rameau B, également sessile, était constituée par deux lobes épais, arrondis, de taille inégale et sans trace de nervation externe. Or, à ce deuxième nœud, les deux faisceaux extérieurs à l'anneau libéro-ligneux (dont on constate la présence dans la tige de toutes les Viciées) se sont comportés différemment. L'un de ces deux faisceaux a envoyé simplement une dérivation dans le lobe de cette deuxième feuille le plus rapproché de lui. C'est exactement par ce même processus que les faisceaux des lobes latéraux d'une feuille séminale normale se raccordent avec les faisceaux externes. L'autre faisceau externe s'est dédoublé plus tardivement, mais il a été rapidement renforcé par une dérivation issue directement de l'anneau libéro-ligneux. C'est par ce même processus que les faisceaux des stipules des feuilles pétiolées normales du *Pisum sativum* se raccordent avec les faisceaux externes.

» A l'aisselle de cette deuxième feuille, s'était développé un petit rameau déjeté latéralement et portant à son sommet deux petites folioles sessiles, arrondies, inégales et non différenciées.

» Enfin, les coupes transversales du limbe de cette seconde feuille m'ont montré que, entre les deux épidermes, les cellules du parenchyme ont subi, du côté ventral et pour une seule assise seulement, un commencement de différenciation en palissade, et, du côté dorsal, une différenciation en tissu lacuneux peu évolué.

» Par son origine et par sa structure, cette deuxième feuille est donc nettement intermédiaire entre une feuille séminale et une feuille pétiolée normale.

» On peut remarquer, d'autre part, que le nombre des faisceaux de l'anneau libéro-ligneux central de *Pisum sativum* est (au moins au niveau des premières feuilles pétiolées) généralement de huit dans la tige et de six dans les rameaux cotylédonaires. Or, dans le rameau latéral B et dans le rameau axillaire A, le nombre des faisceaux s'abaisse à quatre.

» De tout ce qui précède il résulte :

» 1° Que le développement du rameau endogène né sur l'axe hypocotylé présente une analogie remarquable avec celui de l'appareil végétatif d'une plante dont la gemmule ne se développe normalement pas;

» 2° Que, des deux premières feuilles de ce rameau endogène, la première a même forme et même structure qu'une feuille séminale normale; la seconde, au contraire, est, au point de vue anatomique, intermédiaire entre une feuille séminale et une feuille normale pétiolée du *Pisum sativum*.

» On voit ainsi que la suppression expérimentale de la gemmule et d'un cotylédon a provoqué l'apparition d'un rameau endogène qui remplace la gemmule et où les caractères de régression tendent à reproduire, en quelque sorte, sur ce rameau les phénomènes morphologiques de la germination normale. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De la spécialisation du parasitisme chez l'*Erysiphe graminis *D. C.* Note de M. **Em. Marchal**, présentée par M. Guignard.

« J'ai, dans une Note précédente (¹), exposé les résultats de nombreuses inoculations croisées, effectuées à l'aide des conidies de l'*Erysiphe Graminis* D. C., sur un certain nombre de Graminées. Ces résultats m'ont amené à conclure à l'existence, chez cette Erysiphée, de races physiologiques étroitement spécialisées à un genre, voire même parfois à quelques espèces d'un genre déterminé.

---

[1] Em. Marchal, *De la spécialisation du parasitisme chez l'*Erysiphe Graminis *Comptes rendus,* 21 juillet 1902.)

» Il était très intéressant de rechercher si les ascospores conservaient l'étroite adaptation parasitaire manifestée par la forme conidienne.

» Dans ce but, en octobre 1902, des feuilles de Seigle (de Zélande), d'Orge (Orge distique Chevalier) et de Froment (de Bordeaux), abondamment pourvues de périthèces, ont été suspendues à l'air libre et exposées ainsi aux intempéries de l'hiver.

» En mars 1903, les périthèces avaient acquis leur complète maturité, et la plupart des asques contenaient des spores bien différenciées.

» A l'aide de ces ascospores on a, en avril, exécuté, avec les précautions nécessaires, des essais d'infection croisée.

» C'est ainsi que les ascospores produites sur Froment ont été portées sur de jeunes plantules de Froment, de Seigle, d'Orge, d'Avoine et sur de jeunes feuilles d'*Agropyrum caninum*.

» Neuf jours après l'inoculation, les feuilles de Froment infectées présentaient des taches très nettes formées par le mycélium de l'*Erysiphe*, portant déjà quelques conidies. Sur aucun autre support le passage n'a réussi.

» De même, les ascospores provenant du Seigle n'ont pu évoluer que sur cette céréale et celles de l'Orge que sur les *Hordeum distichum, vulgare, Zeocriton* et *trifurcatum* mis en expérienee.

» Il résulte de ces essais qu'il n'existe, chez l'*Erysiphe Graminis*, aucune différence entre le caractère parasitaire des ascospores et celui des conidies. La spécialisation du parasitisme, chez cette espèce, apparaît donc comme définitive et l'existence de races physiologiques, bien fixées, se trouve ainsi établie d'une façon indiscutable. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La sexualité dans le genre* Monascus. Note de M. P.-A. Dangeard, présentée par M. Guignard.

« L'étude de trois genres de Champignons, *Sphaerotheca* (¹), *Pyronema* (²) et *Monascus* (³), a paru mettre un instant en échec notre conception de la sexualité chez les Ascomycètes.

» Dans un premier Mémoire, nous avons montré qu'il n'existe aucune communication entre l'organe considéré comme anthéridie et l'ascogone du *Sphaerotheca* ; par suite, il ne se produit aucune fusion nucléaire à ce

(1) Harper, *Die Entw. des Perith. bei Sphaerotheca Castagnei* (*Ber. d. deutsch. bot. Gesell.*, Bd. XIII).

(2) Harper, *Sexual reproduction in Pyronema confluens* (*Ann. Bot.* vol. XIV).

(3) Barker, *The morphology and develop. of the ascocarp in* Monascus (*Ann. Bot.*, vol. XVII).

stade et la karyogamie qui précède la formation de l'asque n'est précédée d'aucune autre dans le développement ([1]).

» Grâce à l'obligeance de MM. Barker et Treub, il nous a été possible d'examiner deux espèces appartenant au genre *Monascus* : l'une est le *M. purpureus* décrit par Went; la seconde, étudiée par Barker, est une espèce nouvelle pour laquelle nous proposons le nom de *M. Barkeri*.

» La formation du périthèce débute de la manière suivante : un filament désigné sous le nom d'anthéridie est recouvert par un second filament qui est l'ascogone; ce dernier se cloisonne en une cellule terminale, le trichogyne et une cellule basilaire qui est la cellule centrale; à un moment donné, l'anthéridie se met en communication par une anastome avec le trichogyne.

» Il est probable que ces divers organes dérivent effectivement de l'anthéridie et de l'oogone des Siphomycètes, comme nous l'avons expliqué ailleurs; mais les phénomènes de fécondation ne se produisent plus à ce stade : ils ont été reportés à la naissance des asques.

» Barker admet, sans toutefois l'affirmer, que les noyaux de l'anthéridie viennent se fusionner par paires avec ceux de la cellule centrale : c'est donc sur ce point précis que devaient porter nos observations.

» L'anthéridie s'isole du thalle avec deux noyaux ordinairement; ces noyaux se divisent et, plus tard, on trouve de 4 à 10 noyaux environ; de même l'ascogone débute avec un nombre d'éléments nucléaires qui varie de 2 à 5; plus tard, après division, il renferme de 6 à 12 noyaux en deux groupes; la cloison qui se forme avant l'anastomose de l'anthéridie sépare l'ascogone en une cellule centrale renfermant 2, 4, 6 ou 8 noyaux, et une cellule terminale, le trichogyne, qui en possède 4 ou 5.

» Or, on peut constater avec la plus grande certitude *que les noyaux de l'anthéridie et du trichogyne subissent une dégénérescence sur place;* ceux de la cellule centrale seuls ont un rôle actif.

» Selon Barker, cette cellule centrale contient plus tard, *à son intérieur,* les filaments ascifères; l'auteur n'a pas vu deux assises nutritives qui forment la paroi interne du périthèce comme dans le *Sphærotheca;* de là vient son erreur; ces assises, en effet, se désagrègent de bonne heure et entourent l'ascogone d'une couche de protoplasme qui est utilisé pour la nutrition des asques; ceux-ci proviennent de simples cloisonnements successifs; les asques possèdent chacun deux noyaux d'origine différente qui se fusionnent en un seul.

» En résumé, il n'existe dans le genre *Monascus* aucune autre fusion nucléaire que celle qui a lieu à la naissance de l'asque; d'ailleurs, le simple examen morphologique permet de reconnaître la nature indifférente de

---

([1]) P.-A. Dangeard, *Second Mémoire sur la reproduction sexuelle des Ascomycètes* (*Le Botaniste*, série V).

l'anthéridie; celle-ci, en effet, donne souvent naissance soit à une chlamydospore, soit même à un périthèce tout entier.

» Les objections qui ont été formulées sur notre découverte de la sexualité chez les Champignons supérieurs tombent d'elles-mêmes en ce qui concerne l'exception tirée du genre *Monascus;* nous montrerons, dans une prochaine Note, si l'Académie veut bien nous y autoriser, que les arguments fournis par le développement des rosettes chez le *Pyronema* sont également sans valeur. »

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude cytologique des Zoochlorelles.* Note de M. **Jules Villard.**

« On a beaucoup étudié, dans ces derniers temps, le *roth Körnchen* de Bütschli. Ces granulations sont caractérisées par leur *métachromasie* : elles ont la propriété de faire virer au rouge les colorants basiques, bleus et violets. Ernst, Babès les ont décrites dans les Bactériacées; Bütschli, Lauterborn, dans les Diatomées et quelques algues filamenteuses; Kunsther et Busquet, dans les Ciliés, les Flagellés, les Sporozoaires; Guilliermond, dans les levures; Matruchot et Molliard, dans le *Stichococcus bacillaris;* on en rencontre d'analogues dans les *mastzellen.* Des observations de tous ces auteurs il résulte : que les corpuscules métachromatiques sont des produits de la cellule, réserves ou proenzymes; qu'ils n'existent pas dans les organites cellulaires tels que les leucites; que leur présence dans une cellule est une preuve de sa vitalité.

» J'ai établi, d'après ces résultats, une nouvelle méthode de recherches, applicable à la symbiose et au parasitisme.

» Toutes les fois qu'on rencontrera, à l'intérieur d'une cellule, un corps présentant des granulations *métachromatiques,* on pourra affirmer que ce corps n'est pas un organite cellulaire, mais que c'est un organisme migrateur, parasite ou symbiote, à l'état de vie active.

» J'ai vérifié sur plusieurs plantes parmi les Fougères, les Abiétinées, les Amentacées, les Rosacées, etc., que les grains de chlorophylle ne contiennent pas de corpuscules métachromatiques. Concurremment, j'ai fait des coupes à la paraffine dans *Hydra viridis,* et j'ai reconnu, à l'aide de colorants appropriés, qu'au contraire les corps chlorophylliens ou *zoochlorelles renferment des corpuscules métachromatiques.* Ce sont donc des organismes d'emprunt. Les zoochlorelles de *Paramecium Bursaria* et de *Stentor Polymorphus* m'ont donné les mêmes résultats.

» Comme fixateur, j'ai employé le picro-formol. J'ai obtenu une métachromasie très accusée sur le bleu polychrome, le bleu de méthylène, le violet de gentiane et l'hémalun. La coloration varie du bleu violacé au rouge vif, selon le degré de décoloration. Les corpuscules que j'ai mis en évidence ne se dissolvent pas par l'acide acétique et ne brunissent pas par l'acide osmique. Ils sont groupés en plus ou moins grand nombre autour du noyau de chaque zoochlorelle; quelques-unes en sont dépourvues. Ils se présentent en général sous forme de traînées de très petits points; quelquefois ces granulations atteignent le volume du pyrénoïde. Elles sont formées d'une partie centrale molle et d'une partie annulaire épaisse; cette structure se rapproche beaucoup de celle des *vacuolides* découvertes par M. R. Dubois, dans les animaux lumineux.

» J'ai étudié le noyau des zoochlorelles d'*Hydra viridis*. Les figures qu'en donnent Brandt, Nussbaum, Famintzin sont incomplètes, en ce sens qu'elles n'indiquent pas la structure caractéristique de cet organite. J'ai vu qu'il se compose d'un nucléoplasme incolore, entouré d'une membrane, colorable en bleu sombre par l'hématoxyline ferrique, et présente en son milieu un nucléole également coloré en bleu sombre. Dangeard, qui a étudié le noyau des zoochlorelles de *Paramecium Bursaria,* observe que la division nucléaire fait suite à celle du pyrénoïde. L'inverse paraît avoir lieu dans les zoochlorelles d'*Hydra viridis;* les deux bipartitions successives du noyau se produisent tout d'abord : on rencontre plusieurs zoochlorelles binucléées et quadrinucléées, avec un seul pyrénoïde.

» Le chromatophore, qui se présente à l'état frais sous forme d'une calotte ou d'une selle, ne montre pas de contour arrêté sur les coupes; on ne distingue, en dehors de la zone anhyste du pyrénoïde, qu'un réseau protoplasmique continu; la chlorophylle, en se déposant, détermine un simple épaississement du protoplasme.

» De nos expériences il résulte que :

» 1° Les zoochlorelles d'*Hydra viridis,* comme celles de *Paramecium Bursaria* et de *Stentor polymorphus,* présentent une structure cellulaire avec un noyau bien défini.

» 2° Indépendamment du noyau, la nature cellulaire des zoochlorelles se trouve démontrée par l'existence des *corpuscules métachromatiques;* ce qui permet de les identifier complètement à de petites algues unicellulaires.

» La découverte des corpuscules métachromatiques tranche définitivement la question encore controversée de la nature des zoochlorelles. Elle fournit un moyen d'investigation général, simple et rapide, applicable aussi bien aux animaux chlorophylliens qu'aux animaux xanthophylliens; aussi bien à la diagnose des algues nucléées qu'à celle des algues bleues, où le noyau n'est pas discernable, et qui peuvent cependant contracter des symbioses. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence de la cadavérine dans les produits d'hydrolyse des muscles*. Note de MM. **A. Étard** et **A. Vila**, présentée par M. Duclaux.

« Dès que la conception des poisons cadavériques est entrée dans la Science à la suite des travaux de Selmi, de nombreuses recherches ont été faites en vue d'établir la nature chimique et les propriétés de ce groupe de corps. On y a placé d'abord des alcaloïdes très divers, tels que les méthylamines, la collidine, la muscarine, etc. Bientôt il a fallu mieux définir les corps les plus immédiatement liés à la décomposition des tissus et les isoler.

» Gautier et Étard, en 1882 [1], ont déterminé le point d'ébullition, la densité et la formule du premier corps putréfactif : $C^8H^{13}Az$. Brieger, plus tard, en 1885, a isolé la base $C^5H^{16}Az^2$ qu'il a nommée *cadavérine* et que Ladenburg a démontré être la pentaméthylène diamine; Udranszky et Baumann ont extrait cette base, à l'état de dérivé benzoylé, d'une urine de cystinurique. Au cours de nos recherches sur la séparation des composés résultant de l'hydrolyse des tissus, nous nous sommes trouvés en présence de plusieurs centaines de grammes d'un dérivé benzoylé. Les analyses concordantes qui ont été faites nous ont conduit d'abord à regarder ce dérivé comme un tribenzoïlé de musculamine. M. Posternak a fait remarquer, dans les *Comptes rendus* (t. CXXXV, p. 865), que ce composé pouvait être envisagé comme un dérivé benzoylé de la cadavérine. Nous avons alors répété nos analyses, qui ont confirmé nos premiers résultats, et, bien qu'il nous ait été impossible de faire la cryoscopie de ce dérivé, nous estimons qu'en effet on peut considérer cette amine comme étant de la cadavérine. Nous ne nous attendions pas à trouver la cadavérine aussi abondamment dans les produits d'hydrolyse sulfurique et par une méthode aussi simple.

» Dans ce travail, nous avons accumulé dans de l'acide sulfurique à 15 pour 100 du muscle de veau haché et bouilli, simplement faisandé. La dissolution se fait aisément à 100°; l'acide est neutralisé par de l'ammoniaque et, après élimination du sel formé, on peut enlever de suite la cadavérine benzoïque sans aucune séparation préalable. A cet effet, la solution organique est déféquée et rendue alcaline par des cristaux d'hy-

---

(1) *Comptes rendus*, t. XCIV.

drate de baryum, puis agitée énergiquement avec du chlorure de benzoyle tant qu'il se forme un précipité, d'ailleurs caractéristique. Ce précipité, dissous dans de la potasse bouillante à 2 pour 100, donne une liqueur qui, par refroidissement, laisse déposer des aiguilles feutrées du dérivé benzoyle pur. La potasse et la soude dissolvant la benzoyl-cadavérine, ne permettent de l'obtenir qu'après une série d'évaporations et d'extractions à l'alcool qui altèrent les autres matériaux de recherche.

» Par contre, la baryte précipite de nombreux sels minéraux ou organiques, tout en laissant en solution les acides amidés et les diamines.

» Avec cette nouvelle technique, nous sommes en état de reconnaître à l'œil nu $\frac{1}{10000}$ de cadavérine en quelques minutes, et cette limite peut être de beaucoup dépassée avec l'aide du microscope. La réaction de recherche que nous proposons peut être rendue aussi sensible que celle du sulfate de baryte.

» Une telle sensibilité permettra de déterminer le temps précis de l'apparition de la cadavérine dans une culture où elle se formerait, et d'en entreprendre la recherche clinique.

» La présence de la cadavérine en quantité très notable, observée dans le dédoublement de muscles simplement faisandés, est de nature à expliquer les accidents qu'ils peuvent causer comme aliments. Cette base, selon Brieger, a des propriétés nécrotiques et accompagne les lésions graves de l'intestin, en particulier l'infection causée par le choléra.

» Plusieurs centaines de grammes de dérivé benzoylé s'extrayant facilement, après une courte durée, ne peuvent provenir d'une sécrétion microbienne directe, mais d'un mode particulier de dédoublement des éléments chimiques du muscle. »

PALÉONTOLOGIE. — *De la disposition des ecailles chez le* Mesosaurus tenuidens *P. Gervais*. Note de M. **Léon Vaillant**, présentée par M. Albert Gaudry.

« Lorsqu'en 1865 Paul Gervais fit connaître le *Mesosaurus tenuidens*, le savant paléontologiste indiquait, en passant, qu'il existe sur la plaque schisteuse renfermant les débris de ce reptile, entre l'un des humérus et les côtes correspondantes, l'empreinte d'un corps ovalaire et scutiforme. Tout en y soupçonnant quelque chose de comparable aux Séroles ou même aux Trilobites, il se borne à la signaler, sans se prononcer à son égard.

» L'examen de la pièce originale, qu'ont bien voulu me confier MM. Gaudry et Boule, ne laisse pas de doute qu'il ne s'agisse là du moulage d'une portion du tégument écailleux de ce Mésosaure.

» On distingue, en effet, sur l'empreinte ovalaire une série de cinq petits trapèzes

réguliers, hauts de 1^{mm}, larges du double à leur grande base, disposés longitudinalement; de chaque côté de la série se voient des figures beaucoup plus petites, 1^{mm} de diamètre au plus, en polygones irréguliers. Sur quelques autres points de la plaque schisteuse on peut encore reconnaître des traces de figures trapézoïdes en séries, mais elles sont beaucoup moins nettes, les conditions du moulage, par suite du grain de la gangue, ayant été, sans doute, moins favorables.

» Quoi qu'il en soit, ce que montre l'empreinte ovalaire permet d'affirmer qu'une série médiane d'écailles trapézoïdes occupait chez ce reptile la face ventrale du corps, au moins à sa partie moyenne. En dehors, se trouvaient des écailles plus petites.

» Une semblable disposition ne se rencontre chez aucun Lacertilien actuel. Elle est au contraire habituelle chez les Ophidiens où, d'ordinaire, les écailles ventrales en série impaire, connues sous le nom de *gastrostèges*, atteignent des dimensions considérables, accompagnées sans transition d'écailles somatiques petites. Chez les Boas, les Serpents marins, ces gastrostèges sont moins développées et, chez quelques-uns de ces derniers, par exemple l'*Hydrophis obscurus* de Jan, d'après la figure donnée par cet auteur, la disposition des écailles se rapproche beaucoup de celle observée chez le Mésosaure.

» Comme se rapportant encore à la structure de l'appareil tégumentaire, j'ajouterai quelques mots sur ces linéaments vermiformes, qui couvrent la plupart des vertèbres dorsales et que P. Gervais, dubitativement, regardait comme le travail d'Annélides. M. Zittel les désigne avec plus de justesse sous le nom de *côtes ventrales radiciformes*.

» Toutefois, en examinant la pièce originale, on constate que ces linéaments, larges d'à peu près $\frac{1}{2}$ millimètre, sont divisés en petits fragments, longs au plus de 1^{mm} et, sur certains points, ces fragments, alignés sur plusieurs séries contiguës, affectent une disposition quinconciale, ce qui porte à croire qu'ils constituaient, dans leur ensemble, un plastron composé de petites ossifications dermiques, analogue à ce qu'on connaît chez l'*Archegosaurus Dechenii*, H. v. Meyer, ou l'*Actinodon Frossardi*, Gaudry. Cet appareil serait d'ailleurs homologue du plastron costal, placé lui-même sous des écailles dermo-épidermiques du type reptilien, chez le *Sphenodon*.

» En résumé, les caractères d'affinités multiples, sur lesquels P. Gervais insiste dans la description du *Mesosaurus tenuidens*, s'étendent à d'autres groupes par la considération du revêtement épidermique et ostéo-épidermique, qui fait entrevoir les rapports de ce Saurien avec les Ophidiens et les Batraciens stégocéphales. »

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Inertie rétinienne relative au sens des formes. Sa variation suivant le criterium adopté. Formation d'une onde de sensibilité sur la rétine.* Note de MM. **André Broca** et **D. Sulzer**, présentée par M. d'Arsonval.

» En novembre 1901, nous avons publié une Note sur l'inertie rétinienne relative au sens des formes. Nous déterminions le temps pendant lequel il

faut admettre la lumière pour permettre de reconnaître l'existence de traits noirs sur fond blanc.

» En reprenant ces expériences après quelques mois d'interruption, nous avons cru d'abord que les nombres de notre première Note étaient faux, les chiffres trouvés étant alors dix fois plus forts. Cependant l'allure des courbes qui représentent le phénomène quand on varie l'éclairement et la grandeur de l'image rétinienne étant tout à fait la même dans les deux séries d'expériences, il était évident que la différence tenait à une erreur systématique.

» Nous avons alors pensé que cela pouvait être dû à une différence entre les criteriums admis dans les diverses expériences. On sait combien est importante la question du criterium à admettre pour la détermination d'un phénomène. Dans toutes les déterminations de seuil, en particulier, on n'arrive à des chiffres comparables que par une longue habitude.

» Dans l'étude qui nous occupe aujourd'hui, il semble, *a priori*, que les choses sont plus simples, car nous ne nous adressons pas à un seuil de sensation, mais à un acte cérébral déterminé sur les résultats duquel aucun doute ne semble possible. Nous allons voir que, malgré cela, l'établissement du criterium est sujet à des erreurs systématiques beaucoup plus fortes que l'établissement d'un seuil, mais que, quand on prend soin d'éliminer ces erreurs systématiques, les erreurs accidentelles deviennent très faibles. Ces erreurs systématiques sont dues à un phénomène nouveau.

» Étudions en détail une expérience complète, les conclusions en ressortiront d'elles-mêmes. Le test objet est formé de 6 traits noirs et de 7 traits blancs; tous les traits sont de même largeur, et vus sous l'angle de 1 minute.

$0^s,125$	Limite de la visibilité complète et sans raté.
$0^s,060$	Visibilité à tous les coups, mais de temps en temps une image incomplète, les traits centraux étant seuls vus.
$0^s,030$	Vision complète une fois environ sur deux.
$0^s,015$	Pas une image complète. De temps en temps, une fois sur deux à peu près, quelques traits visibles, un à trois au milieu.
$0^s,007$	De temps en temps deux ou trois images incomplètes de suite, puis sept ou huit où la plage semble uniforme.
$0^s,0035$	De temps en temps quelque chose de visible, une fois sur cinq environ. Une faible diminution du temps d'admission de la lumière supprime complètement toute possibilité de vision des traits.

» Cette expérience montre deux choses. La première c'est que, suivant le criterium adopté, les temps mesurés varient de 1 à 35; en adoptant le criterium de visibilité complète et sans raté nous avons eu des nombres très concordants, c'est à lui que nous

nous sommes arrêtés dans nos expériences définitives, au lieu que, dans notre première Note des *Comptes rendus,* le critérium adopté était celui qui correspond au temps de $0^s,015$ environ de l'expérience précédente.

» Un second point important est le mode de disposition des traits. Ce sont les centraux qui persistent les derniers, et l'on en voit un nombre d'autant plus grand que l'énergie lumineuse dépensée sur la rétine est plus grande. Pour réussir ces expériences, il faut fixer l'œil avec la plus grande précision; sans cela, on ne voit pas que c'est le point de fixation lui-même qui perçoit le plus facilement une forme, la possibilité de cette perception se propageant autour de ce point à une distance d'autant plus grande que le temps pendant lequel agit la lumière est plus grand.

» Nous en conclurons deux choses :

» 1° Il faut dépenser une énergie lumineuse d'autant plus grande sur la rétine pour lui permettre de distinguer une forme que le point considéré est plus éloigné du point de fixation. Cette énergie, proportionnelle au temps pendant lequel la lumière agit, varie pour notre expérience dans le rapport de 1 à 5 environ, car le temps d'admission pour lequel on voit toujours le trait central est compris entre $0^s,015$ et $0^s,003$, et le temps de la vision à tous les coups de tous les traits est $0^s,125$. Nous prenons pour les deux genres de vision le même criterium, la vision à tous les coups. Cette variation considérable se produit dans une zone rétinienne extrêmement petite, de 25^μ à 30^μ de rayon autour du point de fixation, ce qui correspond à un cône d'angle au sommet de 13° ayant pour axe la ligne de fixation.

» 2° Quand une surface lumineuse uniformément striée de traits noirs impressionne la région du point de fixation, le processus qui permet la distinction nette des traits se propage sur la rétine autour du point de fixation avec une vitesse approximative de 25^μ en $\frac{1}{10}$ de seconde ou de $0^{mm},25$ par seconde.

» Nous n'avons pu encore déterminer les rôles joués par le point de fixation, qui est le centre d'ébranlement, et par l'excitation même des parties périphériques dans la propagation de cette onde. Nous nous proposons d'étudier ultérieurement cette question qui n'est pas inabordable par l'expérience.

» Ces résultats nous semblent aisés à comprendre à la lumière des faits histologiques connus. Les cellules nerveuses de la rétine sont en relations variables par contiguïté, comme l'a montré Ramon y Cajal, et cela explique la variation de l'acuité visuelle aux basses lumières. Dans ces conditions, si nous admettons que les connexions sont quelconques quand nous regardons une plage uniforme, et qu'elles ne se font qu'au moment du besoin,

nous comprenons aisément les faits précédents. Il faut, en effet, une certaine énergie pour que les connexions puissent se faire, et, de plus, pour que les connexions se fassent le mieux et le plus vite possible, il faut qu'elles commencent par un point fixe; nous venons de montrer que ce point privilégié est le point de fixation. »

ZOOLOGIE. — *La destruction des termites.* Note de M. A. Loir.

« Les ravages des termites dans nos possessions françaises des tropiques s'élèvent à plusieurs millions.

» Pendant ma mission à Bulawayo, où j'installais un institut Pasteur, la rage venant d'apparaître dans le pays entre le Zambèze et le Transvaal, le gouvernement de la Rhodésie m'a demandé d'étudier les moyens de destruction des termites.

» Les termitières ont 4^m à 5^m de haut. Ces monticules sout creusés d'une grande galerie qui se continue sous la terre par une série de tunnels plus petits, mais qui ont souvent plusieurs décimètres de diamètre, et descendent à plus de 1^m de profondeur jusqu'à la cellule de la reine chargée de pondre les œufs. Les armées de termites sortent de ces nids pour opérer leur œuvre de destruction. On compte qu'il faut planter 50 arbres dans le parc de Bulawayo pour en avoir 1. En quelques heures, on voit disparaître la chair des cadavres des animaux abandonnés sur le sol. Les livres, les papiers, les habits, les souliers sont dévorés, le bois des charpentes est rongé, si bien que la solidité des habitations est compromise; à Bulawayo, les dégâts sont estimés à plus de 250000^{fr} par an. On paye une prime de 5^{fr} par reine détruite; il n'y a qu'une reine par termitière : la pullulation est retardée; mais la reine est bientôt remplacée.

» On s'est servi de la dynamite, du sulfure de carbone. Après avoir examiné la disposition intérieure des termitières, j'ai eu l'idée de faire circuler dans ces galeries le gaz sulfureux, dont on se sert aujourd'hui pour détruire les rats et la vermine à bord des bateaux. Le Gouvernement de la Rhodésie, sur ma demande, a fait venir un appareil Clayton. On place un des tuyaux dans l'ouverture de la termitière. Ce tuyau, par le ventilateur, lance le gaz sulfureux; on pratique un trou à quelques mètres plus loin, afin de placer le second tuyau d'aspiration dans les prolongements de la termitière. L'air des galeries est aspiré, il passe dans le four où brûle le soufre, se charge des vapeurs asphyxiantes et est lancé dans la termitière qui, en moins de 1 heure, est inondée de gaz.

» Les expériences sont, en ce moment, continuées par mon préparateur M. A. Pease; elles donnent de très bons résultats. Une des premières a été

faite dans la maison où, dès mon arrivée, j'ai installé l'institut Pasteur. L'un des tuyaux a été mis sous le plancher de la vérandah, l'autre dans une des pièces de la maison. Après l'opération, en soulevant le plancher, on trouva un large tunnel en terre, où les termites emportaient leur butin; là se trouvait la colonie, tout y était mort.

» D'autres expériences ont été faites, dans d'autres maisons et dans le parc, en plein air. Les fourmilières se remplissent facilement de gaz, qui tue tous les insectes, les œufs et les larves. C'est un procédé peu coûteux, qui pourra rendre des services dans nos colonies. »

BOTANIQUE. — *Sur la culture artificielle de la Truffe.* Note de M. RAPHAEL DUBOIS.

« Il y a 5 ou 6 mois j'ai envoyé, du laboratoire maritime de biologie de Tamaris, à mon collègue M. Heckel, du mycélium de Truffe développé sur milieu artificiel, mais par un procédé différent de celui qui a été indiqué par M. Matruchot : ce dernier, essayé il y a quelques années, ne m'avait donné que des résultats négatifs. J'ai songé alors à provoquer la germination des spores de Truffe en les mettant en contact, non plus avec des matières stérilisées, mais avec des tissus végétaux *vivants*.

» Pour cela je fais, aussi aseptiquement que possible, une entaille dans des tubercules ou des rhizomes capables de résister longtemps à la dessiccation, et j'introduis dans celle-ci une mince branche taillée en coin, dont la partie surperficielle contient les asques. Le tout est maintenu dans un lieu humide et obscur. Au bout de quelques semaines, un mycélium, en tout semblable à celui que j'ai recueilli à la périphérie des ronds de sorcière, des truffières du Vaucluse, s'est développé au contact de cette sorte de greffe et du tissu modificateur de l'enveloppe de la spore et nourricier. Il s'est étendu aux jeunes racines, qu'il n'a pas tardé à recouvrir d'un enduit cotonneux.

» Ce mycélium est recueilli avec toutes les précautions d'antisepsie possibles et semé dans des ballons renfermant une gelée composée d'amidon cuit, glucose, glycérine, asparagine et un peu de tanin.

» Les mycéliums se sont développés en rayonnant et ont fourni dans les ballons de larges taches blanches; mais, au bout d'une année, il n'y avait pas d'organes de fructification. Je les ai alors enterrés au pied de petits chênes truffiers, que j'avais élevés dans le jardin du laboratoire de Tamaris. Ces semis ayant été faits au commencement de l'année, je ne sais encore ce qu'il ont donné ou ce qu'ils pourront produire. »

M. l'abbé **Rousselot** adresse une Note « Sur les caractéristiques des voyelles, les gammes vocaliques et leurs intervalles ».

(Commissaires : MM. Mascart, Violle, d'Arsonval.)

M. **Mac-Dowal** adresse une Note, écrite en anglais, sur les taches solaires et la température de l'air.

La séance est levée à 4 heures un quart.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 11 mai 1903.

Sur le plan d'une bibliographie analytique des écrits contemporains sur l'histoire de l'Astronomie, par M. Ernest Lebon. (*Bulletin de la Société astronomique de France,* mai 1903, p. 234 et suiv.) (Présenté par M. Appell.)

Traité élémentaire de la Télégraphie et de la Téléphonie sans fil, applications militaires et maritimes, par le lieutenant P. Ducretet. Paris, R. Chapelot et Cie, 1903; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Mémoires de la Société de Zoologie de France, t. XV, année 1902. Paris; 1 vol. in-8°.

Bulletin de la Société géologique de France; 4e série, t. III, fasc. 1. Paris, 1903; 1 fasc. in-8°.

(*A suivre.*)